

Presencia de Cr, Cu, Fe y Pb en el sedimento bajo las bateas de cultivo de mejillón (Rías de Arosa y Vigo, NO de España): ¿Es un área contaminada por metales?

Presence of Cr, Cu, Fe and Pb in sediments underlying mussel-culture rafts (Arosa and Vigo rias, NW Spain). Are they metal-contaminated areas?

R Prego*, U Otxotorena, A Cobelo-García

Instituto de Investigaciones Marinas (CSIC), Eduardo Cabello 6, E-36208 Vigo, España. * E-mail: prego@iim.csic.es

Resumen

A pesar del aumento en los maricultivos de mejillón sigue faltando información sobre la presencia de metales en los sedimentos bajo los polígonos de bateas. Esta cuestión se aborda en el presente artículo para una de las áreas más productivas: las rías gallegas, donde se recoge la mitad del mejillón cultivado a nivel mundial. Se extrajeron muestras de sedimento superficial y subsuperficial bajo polígonos en las zonas interna, media y externa de las rías de Arosa (2292 bateas) y Vigo (487 bateas). Las concentraciones de metales medidas en la fracción fina del sedimento estuvieron en un rango de 70–154 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cr, 25–92 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu, 28–37 mg g^{-1} para Fe y 35–239 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Pb. Bajo las bateas, solamente se ha detectado contaminación por Cu y Pb en la zona interna y por Pb en la media de la Ría de Vigo. No obstante, el aumento en el contenido de esos metales depende más de su cercanía a las fuentes antropogénicas litorales contaminantes que de la presencia de cultivos de mejillón.

Palabras clave: metal, sedimento, bateas de mejillón, contaminación, ría, NO España.

Abstract

Despite the world-wide expansion of mussel aquaculture, there is still a lack of knowledge of the accumulation of metals in sediments underlying raft polygons. This is addressed in the present study in one of the most productive areas: the Galician rias (50% of total world mussel production). Surface and subsurface sediment samples were taken from the inner, middle and outer polygon zones along the Arosa (2292 mussel rafts) and Vigo (487 rafts) rias. The concentrations measured in the sediment fine fraction ranged from 70 to 154 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cr, from 25 to 92 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cu, from 28 to 37 mg g^{-1} for Fe and from 35 to 239 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Pb. Only a certain contamination was detected in the underlying surface sediments of polygons from the inner (Cu, Pb) and middle (Pb) zones of Vigo Ria; however, the increase in metal concentrations in sediments below rafts depends more on land-based anthropogenic sources than on the presence of mussel rafts or biomagnification processes.

Key words: metals, sediments, mussel rafts, contamination, ria, NW Spain.

Introducción

Las rías son lugar de encuentro entre las aguas continentales y oceánicas en la costa de Galicia (Evans y Prego 2003). El litoral de algunas de ellas soporta importantes asentamientos industriales y humanos que están afectando los procesos biogeoquímicos naturales de los metales por causa de los vertidos urbanos e industriales (Prego y Cobelo-García 2003). Por otra parte, la acuicultura ha llegado a ser una actividad importante dentro de las rías. En ellas hay fondeadas 3386 bateas de mejillón produciéndose $2.5 \times 10^8 \text{ kg a}^{-1}$, esto es, 40% de los alimentos de origen marino que se cultivan en Europa y cerca de la mitad de la producción mundial de mejillón. El éxito de este cultivo en las rías se debe a la gran producción primaria que se da en estos cuerpos de agua (Prego 1993, Tenore *et al.* 1995) favorecida por eventos estacionales de afloramiento (Fraga 1981). Los mejillones poseen una gran capacidad de filtración y de excreción de heces, las cuales se acumulan bajo las bateas dando lugar a un sedimento fangoso rico en materia

Introduction

Rias constitute the meeting place between continental and oceanic waters on the northwestern coast of Spain (Evans and Prego 2003). Many of the Galician rias support significant industrial and human settlements along their shorelines, where the urban and industrial wastewater discharges are affecting the natural biogeochemical processes (Prego and Cobelo-García 2003). On the other hand, aquaculture has become an important activity along these rias: they hold 3386 mussel rafts that produce $2.5 \times 10^8 \text{ kg a}^{-1}$, which corresponds to 40% of the European Union seafood production and nearly 50% of the total world mussel production; 10^7 kg a^{-1} of other bivalves and $3 \times 10^6 \text{ kg a}^{-1}$ of turbot are also obtained from mariculture. The successful use of the rias for these activities is supported by their high primary production (Prego 1993, Tenore *et al.* 1995) helped by intense upwelling events (Fraga 1981). Mussels have a high filtration and excretion rate, producing a high deposition of faeces and organic-rich muds on the sediments underlying

orgánica (Dahlbäck y Gunnarson 1981, Chamberlain *et al.* 2001). Por eso los polígonos de bateas pueden tener un impacto directo e importante en el ciclo biogeoquímico de los contaminantes, incluidos metales, en las zonas costeras. A pesar de ello, este posible efecto contaminante ha sido poco considerado, no solamente en los sistemas europeos sino también en otras zonas de maricultura como las asiáticas (Sukasem y Tabucanon 1993, Wong *et al.* 2000, Fung *et al.* 2004). La deposición desde las bateas puede ser considerada como una fuente potencial de contaminación, metálica en este caso, hacia el sedimento, ya que las concentraciones de metales en los depósitos fecales de mejillones son normalmente más altas que en la materia particulada suspendida en su entorno exterior (Amiard *et al.* 1986, Evans *et al.* 2003).

La importancia de los metales traza en ambientes marinos consiste en que éstos presentan, en general, un comportamiento dual: en concentraciones bajas son micronutrientes esenciales para la vida, pero también pueden devenir tóxicos al aumentar sus niveles. Hasta ahora los estudios desarrollados en las rías gallegas sobre metales han atendido al sedimento superficial (Prego y Cobelo-García 2003); no obstante, falta información acerca de las implicaciones de la acumulación de metales en los sedimentos debajo de las áreas de cultivo de mejillón.

El objetivo del presente trabajo fue abordar el estado del sedimento bajo los polígonos de bateas para algunos metales representativos de la contaminación en rías y así atender a la cuestión: ¿Están los sedimentos bajo bateas contaminados por metales?

Según la revisión hecha por Prego y Cobelo-García (2003) sobre la presencia de metales en las rías de Galicia, en Arosa se ha observado una contaminación por Cr, Cu, Mn, Ni y Zn mientras que en Vigo ésta es por Cu, Pb, Sn y Zn. En el presente estudio se analizó un metal representativo por cada ría, esto es, Cr para Arosa y Pb para Vigo, junto con otro presente en ambas (Cu) y un elemento de referencia normalizador que es Fe.

Material y métodos

Zona de trabajo

Las de Arosa y Vigo (fig. 1) son dos de las mayores rías gallegas, con 230 y 156 km² de superficie, 25 y 31 km de longitud y un contenido en agua de 4.34 y 3.12 km³, respectivamente. El principal aporte continental a la Ría de Arosa lo realiza el Río Ulla que desemboca en su cabecera con un caudal medio anual de 79 m³ s⁻¹; de manera similar, el Río Oitavén descarga 28 m³ s⁻¹ en la parte más interna de la Ría de Vigo. Ambas rías se encuentran bajo la influencia de un afloramiento estacional de ENACW (*Easter North Atlantic Central Water*). La llegada de agua de afloramiento ligada a la alta productividad primaria en las rías, junto con el hecho de que éstas están protegidas del oleaje, hace de las rías lugares especialmente idóneos para el cultivo de mejillón en batea. El tiempo de residencia del agua en las rías de Arosa (Otto, 1975), Pontevedra

the culture rafts (Dahlbäck and Gunnarson 1981, Chamberlain *et al.* 2001). The presence of these mussel-raft polygons can therefore have a direct effect on the biogeochemical cycles of contaminants, including metals, in the coastal zone. However, the effect on the accumulation of contaminants in underlying sediments has not yet been fully assessed, either in European coastal systems or in other productive areas such as those in Asia (Sukasem and Tabucanon 1993, Wong *et al.* 2000, Fung *et al.* 2004). Since metal concentrations in faecal deposits from mussels are normally higher than in the surrounding suspended particulate matter (Amiard *et al.* 1986, Evans *et al.* 2003), deposition from the culture rafts could be considered a potential source of sediment contamination.

The importance of trace metals in the marine environment lies in their general dual behaviour: at low concentrations they are a micronutrient essential for life, but when threshold values are exceeded they may become toxic. The metal studies carried out in the Galician rias to date have focused on surface sediments (Prego and Cobelo-García 2003), but knowledge of metal accumulation in sediments below mussel-culture rafts is still lacking.

This study therefore aims to determine the status of contamination by several representative metals of the sediments below and near mussels rafts in order to answer the question: Are the sediments below mussel rafts contaminated by metals?

According to Prego and Cobelo-García (2003), the Arosa Ria is affected by Cr, Cu, Mn, Ni and Zn, and the Vigo Ria by Cu, Pb, Sn and Zn. In this study we analyzed one metal representative of each ria's contamination (Cr for Arosa and Pb for Vigo), another present in both rias (Cu) and a reference element (Fe).

Material and methods

Study site

Arosa and Vigo are two of the largest Galician rias (fig. 1), with a surface of 230 and 156 km², a length of 25 and 31 km and a water volume of 4.34 and 3.12 km³, respectively. The main fresh-water input into the Arosa Ria is the Ulla River, with an annual average of 79 m³ s⁻¹ discharging at the ria head. The Oitavén River, with an annual average flow of 28 m³ s⁻¹, discharges at the head of the Vigo Ria (fig. 1). Both rias are under the influence of strong seasonal upwelling of ENACW (*Easter North Atlantic Central Water*). This input from upwelled waters, linked to the high primary productivity of the rias and the fact that they are sheltered from strong surges, makes the rias especially suitable for the deployment of mussel rafts (rectangular floating frames with suspended culture ropes, anchored to one or two points by a chain). The residence time of water in the Arosa (Otto 1975), Pontevedra (Gómez-Gesteira *et al.* 2003) and Vigo (Prego and Fraga 1992) rias ranges from a few days to one month, depending on river flow and upwelling intensity. No direct measurements of currents in the polygon areas are available, but the tidal current in these

(Gómez-Gesteira *et al.* 2003) y Vigo (Prego y Fraga 1992) varía desde unos pocos días hasta un mes, aproximadamente, dependiendo del caudal fluvial y de la intensidad del afloramiento marino. No hay disponibles medidas de corrientes en áreas de polígonos de bateas, sin embargo las corrientes de mareas en las Rías Bajas se hallan dentro del rango de $\pm 0.20 \text{ cm s}^{-1}$ (Prego *et al.* 2001); ahora bien, vientos con velocidades superiores a 4 m s^{-1} son capaces de dirigir las corrientes hasta unos 12 m de profundidad en sus columnas de agua (DeCastro *et al.* 2000).

Recogida y análisis de las muestras

Las rías gallegas suelen presentar tres zonas diferentes: la interna, predominantemente estuarina, y la media y la externa, dominadas por las condiciones oceánicas. Según esto, las muestras de sedimentos se recogieron en polígonos de bateas mejilloneras en cada una de estas tres zonas (fig. 1) desde el B/I *Mytilus*. El sedimento superficial (0–2 cm) y subsuperficial (15–20 cm) fue extraído utilizando una *box corer*, en cinco puntos (cuatro en las esquinas y una en medio) de cada polígono, entre 14 y 23 m de profundidad. La materia orgánica particulada (POM) en el sedimento superficial de la Ría de Vigo varía, según Vilas *et al.* (2005), entre 6–8% en la zona interna (polígono B, fig. 1), <2% en la externa (H, fig. 1), siendo de 4–6% en la media (D, fig. 1). De manera similar, la POM en la Ría Arosa (Vilas *et al.* 2005) es de 4–8% en su zona interna (D, fig. 1) y <4% en el resto de la ría (C1–C2 y C, fig. 1). A fin de comparar las concentraciones en áreas bajo bateas con otras libres de ellas, se recogieron además diez muestras de sedimento superficial en el eje de las rías mediante una draga Van Veen. Además se empleó un sacatestigos de gravedad para extraer testigos de sedimento en cuatro polígonos localizados en las zonas interna y media de ambas rías (fig. 1); de ellos se recolectaron submuestras a 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 180, 220 y 260 cm de profundidad.

Las muestras se guardaron a 4°C en viales de polietileno herméticamente cerrados que habían sido lavados previamente, al igual que las espátulas plásticas para recoger el sedimento, con ácido (HNO_3 al 10%) durante 24 h y luego enjuagados con agua Milli-Q (Millipore). En el laboratorio, el sedimento fue secado a 40°C y pasado a través de tamices de 2000 y $63 \mu\text{m}$ para separar la fracción fina ($<63 \mu\text{m}$); el uso de dicha fracción es aconsejable para evitar el efecto del tamaño de grano sobre la presencia de metales (Luoma *et al.* 1990). La determinación de Cr, Cu y Pb fue realizada mediante espectrometría de absorción atómica electroterma (ET-AAS) en un equipo Varian 220 con corrección de fondo Zeeman. A fin de reducir pretratamiento y contaminación, las muestras de sedimento se inyectaron directamente en el equipo AAS como suspensiones (Barciela-Alonso *et al.* 2003). El Fe se determinó por espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) tras digestión de las muestras dentro de bombas de teflón en un digestor de microondas Milestone MLS 1200 Mega, siguiendo el procedimiento EPA 3052. Se introdujo un blanco cada cinco muestras,

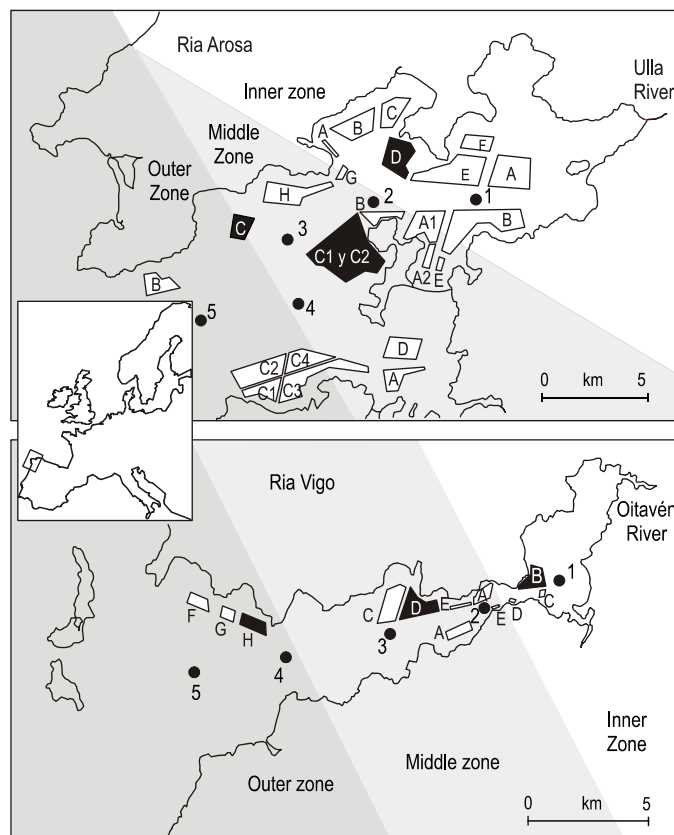


Figura 1. Situación de las áreas dedicadas al cultivo de mejillón, definidas por polígonos con letras mayúsculas, en las dos principales "rías mejilloneras" de Galicia, la de Arosa y la de Vigo, con 2292 y 478 bateas respectivamente. Las muestras de sedimento bajo las bateas fueron recogidas en el centro y las esquinas de los polígonos resaltados en negro; los puntos de muestreo de sedimento fuera de las áreas de bateas están indicados con números sobre el canal de las rías; y los testigos de sedimento se extrajeron en las posiciones marcadas como I (interna) y M (media).

Figure 1. Location of mussel culture areas, defined by polygons (capital letters), in the two main mussel-producing rias of Galicia: Arosa and Vigo, with 2292 and 478 mussel rafts, respectively. Raft sediment samples were taken from the middle and the corners of the emphasized black polygons. Sediment sampling points outside the raft areas are indicated with numbers in the main channel, and the sediment cores were extracted at the positions marked with an I (inner) and M (middle).

rias are known to be within the range of $\pm 0.20 \text{ cm s}^{-1}$ (Prego *et al.* 2001). Wind speeds higher than 4 m s^{-1} are able to dominate the currents at surface layers down to 12 m depth (DeCastro *et al.* 2000).

Sampling and analysis

Galician rias generally present three different zones: inner-estuarine, middle and outer-oceanic. Accordingly, sediment samples were taken from mussel raft polygons in each of these zones (fig. 1). All the sediment samples were taken from the R/V *Mytilus* (IIM-CSIC). Surface (0–2 cm depth) and sub-surface (15–20 cm depth) sediment samples were collected

para su corrección, y el procedimiento analítico se verificó con material de referencia certificado (PACS-1, NRC, Canadá): el analizado con $99 \pm 10 \mu\text{gCr g}^{-1}$; $424 \pm 37 \mu\text{gCu g}^{-1}$; $7.31 \pm 0.13\% \text{Fe}_2\text{O}_3$; $409 \pm 24 \mu\text{gPb g}^{-1}$ frente al certificado de $113 \pm 8 \mu\text{gCr g}^{-1}$; $452 \pm 16 \mu\text{gCu g}^{-1}$; $6.96 \pm 0.12\% \text{Fe}_2\text{O}_3$; $404 \pm 20 \mu\text{gPb g}^{-1}$.

Resultados

Distribución de Cr, Cu, Fe y Pb en el sedimento

En la tabla 1 están recogidos los rangos de concentración de metales medidos para la fracción fina de sedimento superficial y subsuperficial bajo bateas en las rías de Arosa y Vigo. Las diferencias entre puntos, central o periféricos, para cada polígono fueron inferiores al 10%. La mayor presencia de metales atendiendo a la división zonal dentro de las rías (fig. 1) indicó un decrecimiento de la zona interna hacia la externa, salvo para el Cr, en Arosa. Espacialmente, Cu y Pb en Vigo fueron igualmente decrecientes hacia el mar. Sin embargo, el Cr no mostró un patrón definido aunque los sedimentos bajo bateas en Arosa fueran más ricos en ese metal mientras que en Vigo lo fueron en Cu y Pb. También resultó evidente que los sedimentos de la zona externa en ambas rías estaban menos enriquecidos en metales que en las otras dos zonas.

Cr, Cu, Fe y Pb en testigos de sedimento: niveles de fondo naturales

La figura 2 recoge el perfil vertical de metales para los testigos extraídos en las dos rías (fig. 1). Su sedimento contenía en torno a 25% de fracción fina, siendo ésta un poco más abundante en la Ría de Vigo (interior: $28 \pm 10\%$; medio: $26 \pm 8\%$) que en la de Arosa (interior: $25 \pm 10\%$; medio: $22 \pm 6\%$). Las concentraciones de metales en los testigos variaron entre $39\text{--}86 \mu\text{g g}^{-1}$ para Pb, $22\text{--}39 \mu\text{g g}^{-1}$ para Cu, $77\text{--}123 \mu\text{g g}^{-1}$ para Cr y $29\text{--}40 \text{mg g}^{-1}$ de Fe.

Las concentraciones de Cu y Pb en ambas rías fueron casi constantes entre los 100 y 250 cm de los testigos, y sólo aumentaban en la capa superior a 100 cm para alcanzar el

using a box corer at five stations (four in the corners and one in the middle) of each polygon. Water depth at the sampling sites ranges from 14 to 23 m. The particulate organic matter (POM) in surface sediments of the Vigo Ria (Vilas *et al.* 2005) constitutes 6–8% in the inner zone (polygon B in fig. 1), <2% in the outer zone (H, fig. 1), and 4–6% in the middle zone (D, fig. 1). In Arosa Ria (Vilas *et al.* 2005), POM is 4–8% in the inner zone (D, fig. 1) and <4% in the rest of the ria (C1–C2 and C, fig. 1). In order to compare results, ten surface samples were taken at sites free of mussel rafts, using a Van Veen grab sampler. Moreover, a gravity corer was used to collect sediment cores in four polygons located in the inner and middle zones of the rias (fig. 1). Sediment cores were sliced and subsamples were taken at 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 180, 220 and 260 cm depth.

Acid-washed polyethylene spatulas were used to collect the sediment. Samples were kept in hermetically closed polyethylene vials, previously acid-washed (HNO_3 10%) for 24 h and rinsed throughout with Milli-Q water (Millipore), and stored at 4°C. Once at the on-shore laboratory, sediments were oven-dried at 40°C and sieved through 2000- and 63- μm nylon meshes in order to obtain the fine fraction (<63 μm); the use of this fraction in sediment analysis is useful in order to minimize the grain-size effect on metal concentrations (Luoma *et al.* 1990). The determination of Cr, Cu and Pb was carried out by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS) using a Varian 220 apparatus equipped with Zeeman background correction. To reduce the sample treatment and thus minimize the contamination, samples were directly injected into the AAS instrument as slurries (Barciela-Alonso *et al.* 2003). Iron was determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after microwave (Milestone MLS1200 Mega) digestion in teflon bombs, following the EPA 3052 guideline for siliceous-type sediments. One blank was run every five samples, so that results are blank-corrected. The accuracy of the analytical procedures was checked using the PACS-1 (National Research Council, Canada) certified reference material, obtaining good agreement between the concentrations recorded (Cr: $99 \pm 10 \mu\text{g g}^{-1}$; Cu: $424 \pm 37 \mu\text{g g}^{-1}$;

Tabla 1. Rango de concentraciones para Cr, Cu y Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) en la fracción fina de sedimento superficial (s) y subsuperficial (s/s) recogido bajo los polígonos de mejillón en las rías de Arosa y Vigo.

Table 1. Concentrations of Cr, Cu and Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) in the fine fraction of surface (s) and subsurface (s/s) sediments sampled below the mussel polygon areas in the Arosa and Vigo rias.

Zone		Arosa			Vigo		
		Cr	Cu	Pb	Cr	Cu	Pb
Inner	s	137 ± 11	51 ± 5	76 ± 10	88 ± 5	72 ± 11	199 ± 33
	s/s	120 ± 29	40 ± 8	61 ± 10	90 ± 11	68 ± 27	131 ± 68
Middle	s	108 ± 11	43 ± 7	72 ± 12	89 ± 12	54 ± 11	148 ± 58
	s/s	88 ± 11	35 ± 3	58 ± 4	87 ± 11	33 ± 6	88 ± 20
Outer	s	114 ± 14	37 ± 3	63 ± 2	81 ± 8	40 ± 7	89 ± 7
	s/s	99 ± 9	28 ± 2	46 ± 12	98 ± 18	35 ± 10	82 ± 31

mayor valor a 20 cm de profundidad. Dicha alteración en esa capa se presentó para los tres metales en los perfiles normalizados con Fe (fig. 2), lo cual refleja cambios en la actividad industrial de forma semejante a lo observado en otra ría industrializada (Cobelo-García y Prego 2003). La Ría de Arosa tuvo una importante fuente de Cr en los efluentes de una factoría textil localizada cerca de la desembocadura del Río Ulla. Desde hace 25–30 años su labor decreció hasta desaparecer, no sin antes contaminar la zona (Belzunce-Segarra *et al.* 1997a). No obstante, en la Ría de Vigo también se encontraron fuertes oscilaciones en los perfiles de Cr.

A fin de determinar el estado de enriquecimiento para cada metal, es necesario establecer previamente los niveles naturales de fondo previos a los cultivos de mejillón. Para ello, se ha utilizado al Fe como la referencia para una normalización, como ya se ha hecho en otra ría (Cobelo-García y Prego 2003), al igual que en otros sistemas costeros (Tanner *et al.* 2000, Liu *et al.* 2003). Los perfiles metal/Fe para los testigos (fig. 2) oscilaron poco por debajo de 80 cm, lo que indica sedimentos preindustriales. A partir de ellos se estableció el nivel de fondo para el Cr (los datos superiores a 110 $\mu\text{g g}^{-1}$ no se consideraron), Cu y Pb según sus rangos de concentraciones en la tabla 2, misma en la que además se recogen dichos rangos en rías y a nivel mundial. Se puede observar como las concentraciones de fondo (tabla 3) se hallan dentro de los valores medios para la costa gallega, salvo para el Cr cuyo valor es mayor al señalado (30–54 $\mu\text{g g}^{-1}$) por Carballeira *et al.* (2000), al estimado para la industrializada Ría de Ferrol (63 \pm 14 $\mu\text{g g}^{-1}$) o incluso a la referencia general de Wedepohl (1991). Los demás metales (Cu, Fe, Pb) presentaron valores similares a los de otras áreas geográficas (tabla 2).

$\% \text{Fe}_2\text{O}_3$: 7.31 \pm 0.13; Pb: 409 \pm 24 $\mu\text{g g}^{-1}$) and the certified values (Cr: 113 \pm 8 $\mu\text{g g}^{-1}$; Cu: 452 \pm 16 $\mu\text{g g}^{-1}$; $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$: 6.96 \pm 0.12; Pb: 404 \pm 20 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Results

Distribution of Cr, Cu, Fe and Pb in surface and subsurface sediments

The ranges of metal concentrations in the fine fraction of the surface and subsurface sediments collected from underneath the mussel rafts in both the Arosa and Vigo rias are summarized in table 1. Differences between the metal concentrations in the underlying sediments of the peripheral and central points for each polygon were lower than 10%. According to the spatial division of the rias (fig. 1), the highest metal concentrations in the Arosa Ria, with the exception of Cr, were normally found in the inner zone decreasing seawards. Similarly, Cu and Pb concentrations in the Vigo Ria decreased from the inner to the outer zones. In both rias Cr did not show either a spatial trend or a decrease with depth. These results show that the surface sediments below the mussel rafts were richer in Cr in the Arosa Ria and richer in Cu and Pb in the Vigo Ria. It is also clear that the sediments in the outer zones of both rias were less enriched in metals than in the middle and inner areas.

Cr, Cu, Fe and Pb in sediment cores and background values

The vertical distribution of metals in the sediment cores is observed in figure 2. The amount of fine fraction was generally around 25%, and was slightly higher in the Vigo Ria (inner

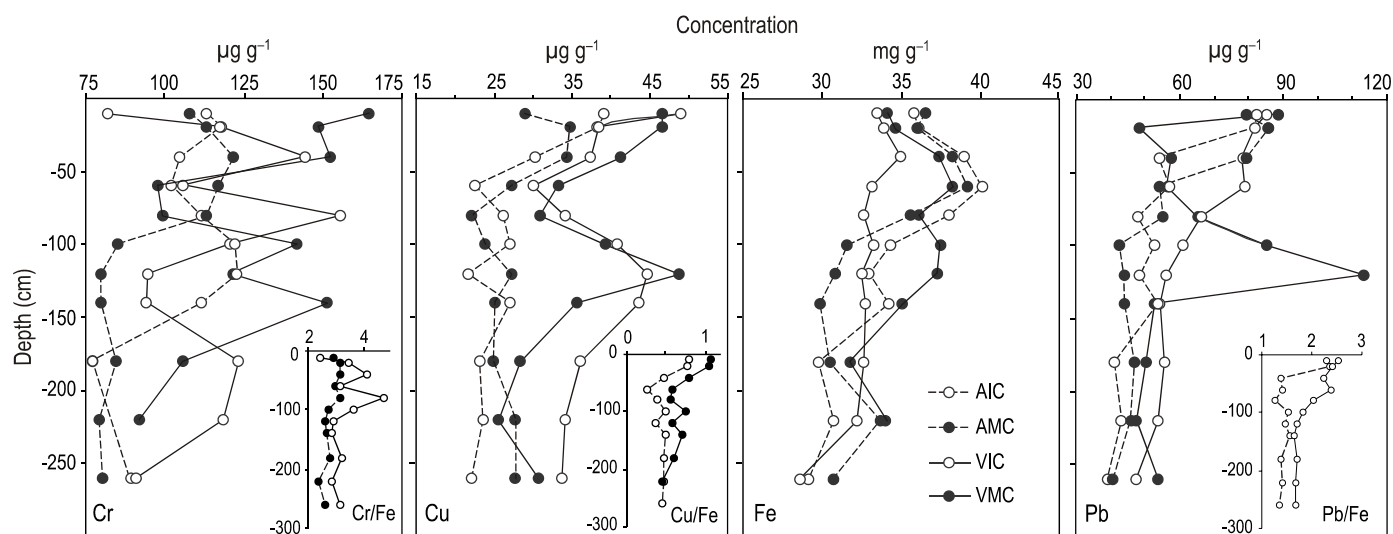


Figura 2. Perfiles verticales con la concentración de Cr, Cu, Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) y Fe (mg g^{-1}) en la fracción fina sedimentaria frente a la profundidad (cm) en el testigo. En la esquina inferior derecha se expone su normalización (Me/Fe, $\mu\text{g g}^{-1}/\text{mg g}^{-1}$). AIC corresponde al testigo interno en la Ría de Arosa y AMC al medio; VIC al interno en la de Vigo y VMC al medio.

Figure 2. Vertical profiles of Cr, Cu, Pb (in $\mu\text{g g}^{-1}$) and Fe (in mg g^{-1}) concentrations vs sediment (<63 μm fraction) core depth (in cm); Cr, Cu and Pb normalization (metal/Fe, $\mu\text{g g}^{-1}/\text{mg g}^{-1}$) is also shown in the lower right-hand corner. AIC = Arosa inner core, AMC = Arosa middle core, VIC = Vigo inner core and VMC = Vigo middle core.

Discusión

Contaminación por Cr, Cu y Pb en sedimentos bajo bateas

Uno de los métodos más comunes para estimar el estado de enriquecimiento de un metal en el sedimento es el uso del “factor de contaminación” (CF) basado en la aproximación dada por Hakanson (1980) y ya empleada en las rías gallegas (Carballeira *et al.* 2000). A partir de los niveles de fondo, $[Me]_{BL}$, para Cr, Cu y Pb en las rías de Arosa y Vigo (tabla 2) y de las concentraciones medidas en el sedimento, CF se define como:

$$CF = [Me] / [Me]_{BL} \quad (1)$$

a partir del cual el grado de la contaminación se determina de acuerdo a la escala siguiente:

$$\begin{aligned} \text{nula} < CF = 1 < \text{posible/moderada} < CF = \\ 3 < \text{segura/severa} < CF = 6 < \text{muy severa} \end{aligned}$$

Los CF calculados se muestran en la figura 3 para la capa superficial y subsuperficial en cada punto de muestreo. Comenzando por la parte interna de las rías, se observa una disminución de la contaminación hacia su parte oceánica (externa). Las concentraciones de metales son mayores en los niveles superficiales, reflejando una mayor llegada de metales durante los recientes años.

La contaminación es moderada en el sedimento superficial de la zona interna de la Ría de Arosa y no apreciable en el resto de la ría, comportamiento similar al que se observa para el sedimento subsuperficial, pero con factores de enriquecimiento menores (CF: 1–2). Estudios anteriores (Barreiro-Lozano *et al.* 1988) señalaron rangos de 30–100 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Pb y 12–90 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu en la Ría de Arosa (fracción menor de 50 μm). En esa ría, Real *et al.* (1993) midieron en zonas libres de bateas valores de 83 a 225 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cr y de 25 a 55 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu, los cuales difieren poco de los aquí presentados (tabla 3).

En la Ría de Vigo, los mayores niveles de Cu y Pb (fig. 3) se encontraron en las zonas interna y media, los cuales pueden

core: $28 \pm 10\%$; middle core: $26 \pm 8\%$) than in the Arosa Ria (inner core: $25 \pm 10\%$; middle core: $22 \pm 6\%$). The concentration of metals in the cores ranged from 39 to 86 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Pb, from 22 to 39 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cu, from 77 to 123 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cr and from 29 to 40 mg g^{-1} for Fe.

The concentrations of Cu and Pb in both rias were almost constant in the cores (100–250 cm), only increasing in the uppermost layers (<100 cm), with the highest values in the first 20 cm, as shown in the iron-normalized profiles in figure 2. In that layer the three metals showed an oscillating behaviour, which may reflect changes in the industrial activities. These results are in agreement with those reported for other industrialized Galician rias (Cobelo-García and Prego 2003). The Arosa Ria used to receive the effluents of a textile factory, located in the Ulla River mouth, which were an important source of Cr. This factory was in operation until 25–30 years ago and led to the contamination of the Ulla Estuary (Belzunce-Segarra *et al.* 1997a). However, higher Cr oscillations and concentrations were found in the Vigo Ria cores.

To be able to estimate the status of metal contamination, it is first necessary to determine the background levels before the deployment of the rafts. To eliminate any difference in metal concentration associated with the nature of the sediment, Fe was used as the normalizing element (Cobelo-García and Prego 2003, Tanner *et al.* 2000, Liu *et al.* 2003).

In this study, background values were obtained from the plots of metal/Fe vs depth in one core of each ria (fig. 2): background concentrations were taken from deep layers (>80 cm), where the metal/Fe profiles reach a near-constant value, indicating preindustrial sediments. Table 2 shows the estimated background values for the sediments of the Vigo and Arosa rias, as well as the background value of marine sediments from another Galician ria (Ferrol Ria), an average value for the Galician rias and a world background concentration. It can be observed that the background concentrations (table 3) are within the average values for the Galician coast, except in the case of Cr, which was higher than that reported by Carballeira *et al.* (2000) for Galician rias (30–54 $\mu\text{g g}^{-1}$), that obtained for the strongly industrialized Ferrol Ria ($63 \pm 14 \mu\text{g g}^{-1}$) and the

Tabla 2. Niveles de fondo para metales en sedimentos (fracción <63 μm) de las rías de Arosa, Vigo y otras áreas.

Table 2. Metal background levels in sediments (<63 μm fraction) from the Arosa and Vigo rias and other areas.

	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe (mg g^{-1})	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Reference
Arosa Ria	81 ± 3	24 ± 2	31 ± 1	46 ± 6	This study
Vigo Ria	95 ± 6	32 ± 5	32 ± 2	55 ± 4	This study
Ferrol Ria	63 ± 14	12 ± 3	24 ± 5	27 ± 7	Cobelo-García and Prego (2003)
Galician rias*	30 – 54	20 – 35	29 – 33	78 – 50	Carballeira <i>et al.</i> (2000)
World rocks*	12 – 76	13 – 23	20 – 33	32 – 16	Wedepohl (1991)

* First value granite, second value schist-gneisses.

Tabla 3. Concentración de metales en el sedimento (fracción <63 µm) de las rías en áreas libres de cultivo de mejillón.
Table 3. Metal concentrations in ria sediments (<63 µm fraction) from areas free of mussel rafts.

Ria	Situation	Cr (µg g ⁻¹)	Cu (µg g ⁻¹)	Pb (µg g ⁻¹)	Fe (mg g ⁻¹)	Reference
Arosa	Inner	223–254	15–100 82–127	32–143 39–61	14–40 29–37	This study Belzunce-Segarra <i>et al.</i> (1997a)
		74–160	20–62 23–34	60–133	15–33 35–37	This study Real <i>et al.</i> (1993)
	Outer	109–234	7–62 33–54	32–95	18–30 32–40	This study Real <i>et al.</i> (1993)
Vigo	Inner	37–68	24–48	84–394	13–29	Belzunce-Segarra <i>et al.</i> (1997b)
	Middle	52–76 31–79	18–82 39–96	24–112 27–35	18–34 23–36	This study Marcet <i>et al.</i> (1997)
	Outer	54–76 31–102	21–32 12–65	36–67 18–36	21–32 28–34	This study Marcet <i>et al.</i> (1997)

ser resultado de una influencia antropogénica litoral, tal como la producida por industrias, astilleros (Rubio *et al.* 2000) y contribuciones de aguas residuales sin depurar desde la ciudad de Vigo, al igual que ocurre en Ferrol (Cobelo-García y Prego 2004). La existencia de esas fuentes de metales hace que las concentraciones de Cu y Pb en Vigo sean considerablemente superiores a las encontradas en Arosa. La concentración llega a alcanzar en Vigo un CF de 5 en la zona interna y media de la ría descendiendo a 1–2 en la externa. Además, CF llega a 4 en el sedimento subsuperficial de la zona interna. Allí dos terceras partes del Cr, Cu y Pb existentes se pueden explicar por el sedimento fluvial transportado por los ríos Oitavén y Redondela (Evans *et al.* 2003). En esa zona de la ría los niveles de sedimentos, afectados o no por las heces de mejillón, no difieren de los medidos en las áreas libres de bateas (tabla 3), al igual que recientemente han concluido Evans *et al.* (2003) en base a la fracción total del sedimento.

Influencia de las bateas en el enriquecimiento de metales en el sedimento

El mejillón conserva en sus tejidos registro de cualquier contaminación ocurrida a lo largo de su vida, durante la cual bioacumula contaminantes persistentes tales como metales. Su capacidad de acumulación y su presencia en diferentes ambientes hace que el mejillón sea ampliamente empleado como bioindicador de contaminación en muchas partes del planeta, en particular, las costas de Galicia (Besada *et al.* 2002, Beiras *et al.* 2003, Saavedra *et al.* 2004). La concentración media (rango) de metales en *Mytilus galloprovincialis* del litoral gallego se halla, referida a peso seco, en 7 µg g⁻¹ (3–26 µg g⁻¹) para Cr, 42 µg g⁻¹ (12–292 µg g⁻¹) para Cu y 9 µg g⁻¹ (4–30 µg g⁻¹) para Pb, de acuerdo con Puente *et al.* (1996); ó en 6 µg g⁻¹

world reference value (Wedepohl 1991). Regarding the other metals (Cu, Fe, Pb) in these two rias, their background values were similar to the levels reported for other regions (table 2).

Discussion

Cr, Cu and Pb contamination in sediments below mussel rafts

One of the most commonly used methods to estimate the status of metal contamination in sediments is the use of the contamination factor (CF), based on the approach given by Hakanson (1980) and already used for Galician ria sediments (Carballeira *et al.* 2000). Based on the background levels, [Me]_{BL}, for Cr, Cu and Pb in the Arosa and Vigo rias (table 2) and the current sediment metal concentrations, [Me], CF can be defined as:

$$CF = [Me] / [Me]_{BL} \quad (1)$$

The degree of contamination is ascertained according to the following scale:

$$\text{null/negligible} < CF = 1 < \text{possible/moderate} < CF = 3 < \text{certain/severe} < CF = 6 < \text{very severe}$$

The CFs obtained are shown in figure 3 for the surface and subsurface layers of each sampling site. They are shown in geographical order from the inner to the outer zones of the rias, revealing an increasing contamination gradient towards the inner part. The progressive seaward decrease in contamination is observed both in the Arosa and Vigo rias. In both rias higher concentrations were obtained for the surface layers than for the

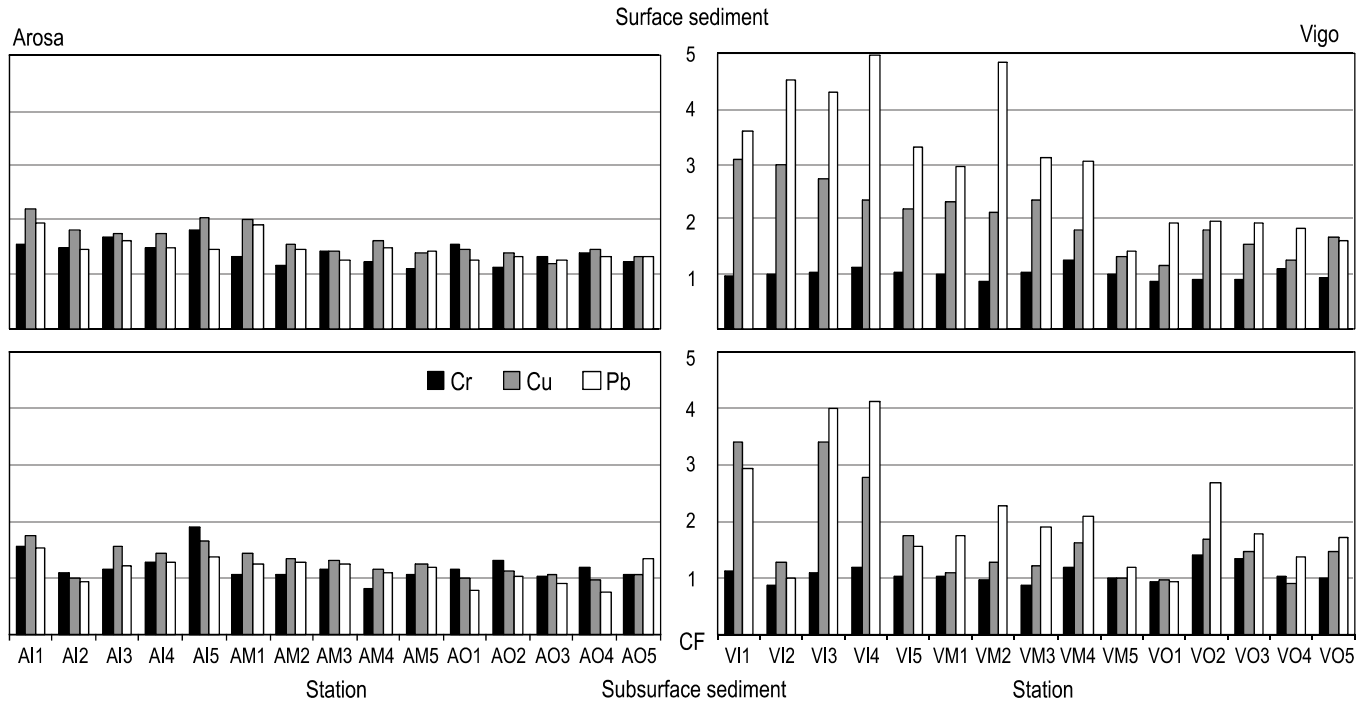


Figura 3. Factores de enriquecimiento normalizados para Cr, Cu y Pb en los sedimentos de las rías de Arosa y Vigo. En el eje de las estaciones, la primera letra corresponde a Arosa (A) o Vigo (V); la segunda a la zona de la ría: interna (I), media (M) o externa (O); y el número final atiende a la posición de la muestra en el polígono: 1, 2, 3 ó 4 si está en las esquinas y 5 en el centro.

Figure 3. Normalized enrichment factors of Cr, Cu and Pb in sediments from the Arosa and Vigo rias. The first letter of the station axis indicates Arosa (A) or Vigo (V); the second letter indicates the inner (I), middle (M) or outer (O) zones; and the final number indicates the sample's position in relation to the polygon's corners (1, 2, 4 and 5) and midpoint (3).

(Cr), $30 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cu) y $11 \mu\text{g g}^{-1}$ (Pb) según Carballeira *et al.* (2000). No obstante, Prego y Cobelo-García (2003) indicaron concentraciones más altas de Pb en el mejillón de la ensenada de San Simón (zona interna de la Ría de Vigo) y también valores mayores de Cu en las zona medio-externa de la Ría de Arosa. Sin embargo, el papel de las heces de mejillón en el enriquecimiento metálico del sedimento bajo bateas permanece indefinido. Hasta la fecha hay algunas evidencias que sugieren cómo dichas heces tienden a enriquecer en metales la materia particulada en suspensión (Amiard *et al.* 1986, Evans *et al.* 2003), lo que puede inducir un aumento en la presencia de metales en los sedimentos subyacentes. No obstante, existen otras fuentes de POM hacia la ría que deben ser tenidas en cuenta. Una es el agua residual urbana. Ésta es tan importante en la Ría de Vigo que la máxima acumulación de materia orgánica se localiza en el margen sur de la zona media (hasta un 10%, Vilas *et al.* 2005), donde no hay cultivos de mejillón. Otra llegada de POM puede ser fluvial, como es el caso de la Ría de Arosa, lo que afecta su zona interna (hasta 12% de POM, Vilas *et al.* 2005). Así el carbono orgánico, algunas veces empleado como elemento normalizador (Daskalakis y O'Connor, 1995), no resultaría apropiado para esas rías.

No existe una correlación entre Cr y Pb, y Cr y Cu, al contrario que ocurre entre Cu y Pb para ambas rías (Arosa: $r = 0.89$, $P < 0.001$; Vigo: $r = 0.80$, $P < 0.001$). Esta buena correspondencia sugiere un origen antropogénico común.

subsurface sediments, reflecting the settling of metal-rich particulate matter during recent years.

Metal contamination was moderate in the surface sediments of the inner part of the Arosa Ria and negligible in the rest of the ria; a similar trend was found for subsurface sediments, but with lower enrichment factors (CF: 1–2). Previous studies (e.g., Barreiro-Lozano *et al.* 1988) reported concentrations in the range of $30\text{--}100 \mu\text{g g}^{-1}$ for Pb and $12\text{--}90 \mu\text{g g}^{-1}$ for Cu in the Arosa Ria ($<50 \mu\text{m}$ sediment fraction). Real *et al.* (1993) obtained values of $83\text{--}225$ and $25\text{--}55 \mu\text{g g}^{-1}$ for Cr and Cu, respectively, at raft-free sites in the Arosa Ria, which do not differ much from the ones provided in the present study (table 3).

In the Vigo Ria, the highest Cu and Pb values (fig. 3) were obtained in the inner and middle zones, probably as a result of the influence of anthropogenic activities along the shoreline, such as industrial and shipyard activities (Rubio *et al.* 2000) and the sewage contributions from the city of Vigo, as occurs in the Ferrol Ria (Cobelo-García and Prego 2004). Accordingly, Cu and Pb concentrations were considerably higher than those found in Arosa, with a CF of 5 at the inner and middle stations, decreasing to 1–2 in the outer zone. On the other hand, CFs up to 4 were obtained for subsurface layers at the inner stations. There, two-thirds of the Cr, Cu and Pb could be explained by fluvial sediment deposition from the Oitavén and Redondela rivers (Evans *et al.* 2003). In this inner part of the

La presencia de bateas de mejillón se ha considerado una fuente potencial de contaminación por metales en el sedimento situado debajo. Sin embargo, se observa que, en general, la presencia sedimentaria de metales en áreas libres de polígonos de cultivo no difiere de la encontrada bajo bateas. Por lo tanto, el efecto bioconcentrador de metales y su riqueza en heces de mejillón no tiene un efecto apreciable sobre la contaminación metálica en las rías de Arosa y Vigo. En esa rías, las corrientes residuales y de marea, de acuerdo con modelos hidrodinámicos (Taboada *et al.* 1998, Gómez-Gesteira *et al.* 1999) o los patrones circulatorios (Otto 1975), pueden ser los agentes mecánicos de la dispersión de POM y los metales acompañantes, a partir de sus orígenes antropogénicos y de maricultura. Por ello, los niveles de metales en sedimentos bajo bateas dependen más de su distancia hacia las fuentes de contaminación que de la presencia de polígonos de mejillón.

En consecuencia, las concentraciones de Cr, Cu, Fe y Pb en el sedimento bajo áreas de cultivo de mejillón son similares a las medidas en áreas libres de su influencia, pero la especiación de los metales puede jugar un papel importante (Otero *et al.* 2005) respecto a un posible paso de metales hacia la columna de agua y debe ser objeto de una futura investigación. De todas maneras, la depositación de heces de mejillón no se traduce en un incremento en Cr, Cu y Pb del sedimento bajo las bateas. El enriquecimiento en metales depende de la distancia a la fuente contaminante, urbana o industrial, y de la circulación del agua en las rías. Comparando ambas rías, la contaminación es menor en la de Arosa, probablemente como resultado de una menor actividad fabril. El sedimento superficial y subsuperficial en Arosa es más rico en Cr que en Vigo mientras que para Cu y Pb sucede lo opuesto.

Agradecimientos

Damos las gracias a la tripulación del B/I *Mytilus* por su colaboración en los muestreos y también a Carmen Tubío y Paula Ferro por su ayuda técnica. Este artículo es una contribución a los proyectos “Presencia de metales en las áreas de polígonos de bateas de mejillón en las rías” (PGIDT99MARAE1) y “Balance biogeoquímico y modelado 3D del transporte de metales en una ría gallega” (REN2003-04106-C03), financiados por la “Xunta de Galicia” y CICYT, respectivamente.

Referencias

- Amiard JC, Amiard-Triquet C, Berthet B, Métayer C. 1986. Contribution to the ecotoxicological study of cadmium, lead, copper and zinc in the mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Biol.* 90: 425–431.
- Barciela-Alonso MC, Tubio-Franco MC, Prego R. 2003. Nickel and cobalt determination in marine sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry, and their distribution in the Ria of Ferrol (NW Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 46: 1504–1509.
- Barreiro-Lozano R, Carballeira-Ocaña A, Real-Rodríguez C. 1988. Metales pesados en los sedimentos de cinco sistemas de ría (Ferrol, Burgo, Arousa, Pontevedra y Vigo). *Thalassas* 6: 61–70.

ria, results of sediments affected by mussel faeces do not differ much from the values for raft-free areas (table 3). A similar trend was observed in a recent study carried out in this area using the total fraction of raft-influenced and not-influenced sediment samples (Evans *et al.* 2003).

The role of mussel rafts in the enrichment of metals in sediments

Mussels record in their tissues any contamination event occurring during their life cycle, bioaccumulating persistent contaminants such as metals. As a result of their bioaccumulation capability and widespread distribution, mussels have been widely used as bioindicators of contamination in several parts of the world, including the Galician rias (Besada *et al.* 2002, Beiras *et al.* 2003, Saavedra *et al.* 2004). Average metal concentrations (expressed as dry weight) for *Mytilus galloprovincialis* from the Galician coast are around 7 $\mu\text{g g}^{-1}$ (3–26 $\mu\text{g g}^{-1}$) for Cr, 42 $\mu\text{g g}^{-1}$ (12–292 $\mu\text{g g}^{-1}$) for Cu and 9 $\mu\text{g g}^{-1}$ (4–30 $\mu\text{g g}^{-1}$) for Pb, according to Puente *et al.* (1996), or 6 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cr, 30 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cu and 11 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Pb, according to Carballeira *et al.* (2000). Prego and Cobelo-García (2003) indicated higher concentrations of Pb in mussels from the San Simón inlet (inner Vigo Ria) and higher Cu values in the middle-outer part of the Arosa Ria. Nevertheless, the role of faeces in the metal enrichment of the underlying sediments has not yet been assessed. There is evidence indicating that mussel faeces tend to be richer in metals than the surrounding suspended particulate matter (Amiard *et al.* 1986, Evans *et al.* 2003), which may critically induce the metal enrichment in underlying sediments. There are, however, other POM sources to the ria sediments that must be considered. One is sewage. This is so important in the Ria Vigo that the maximum of organic matter is found along the southern shoreline of all the middle zone (up to 10%, Vilas *et al.* 2005), where there are no mussel polygons. Other POM inputs arise from the river discharge, such as in the case of Arosa Ria, affecting the innermost part (up to 12%, Vilas *et al.* 2005). Thus, organic carbon, sometimes used for metal normalization purposes (Daskalakis and O'Connor 1995), is not appropriate for these rias.

Weak or null correlations were found between Cr and Pb, and Cr and Cu, but a high correlation was found between Cu and Pb in both rias (Arosa: $r = 0.89$, $P < 0.001$; Vigo: $r = 0.80$, $P < 0.001$). This good correlation suggests a similar origin, mainly from their anthropogenic use in common industrial and urban activities.

The presence of mussel rafts has been targeted as a potential source of metal contamination in the underlying sediments. Nevertheless, in general, metal concentrations in raft-free sediments are not significantly different from those found in sediments collected below mussel rafts. Therefore, the bioconcentration effect of metals in settling mussel faeces, if present, does not have an appreciable impact on the sediment contamination of the Arosa and Vigo rias. In these rias, the tidal and residual currents, according to the hydrodynamic

- Beiras R, Fernández A, Bellas NJ, Besada V, González-Quijano A, Nunes T. 2003. Integrative assessment of marine pollution in Galician estuaries using sediment chemistry, mussel bioaccumulation, and embryo-larval toxicity bioassays. *Chemosphere* 52: 1209–1224.
- Belzunce-Segarra MJ, Helios-Rybicka E, Prego R. 1997a. Distribution of heavy metals in the river Ulla and its estuary (Northwest Spain). *Oceanol. Stud.* 2–3: 139–152.
- Belzunce-Segarra MJ, Bacon JR, Prego R, Wilson MJ. 1997b. Chemical forms of heavy metals in surface sediments of the San Simón inlet, Ría de Vigo, Galicia. *J. Environ. Sci. Health A32*: 1271–1292.
- Besada V, Fumega J, Vaamonde A. 2002. Temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from the Spanish North-Atlantic coast 1991–1999. *Sci. Total Environ.* 288: 239–253.
- Carballeira A, Carral E, Puente X, Villares R. 2000. Regional scale monitoring of coastal contamination. Nutrients and heavy metals in estuarine sediments and organisms on the coast of Galicia (Northwest Spain). *Int. J. Environ. Pollut.* 13: 534–572.
- Chamberlain J, Fernandes TF, Read P, Nickell TD, Davies IM. 2001. Impacts of biodeposits from suspended mussel (*Mytilus edulis* L.) culture on the surrounding surficial sediments. *ICES J. Mar. Sci.* 58: 411–416.
- Cobelo-García A, Prego R. 2003. Heavy metal sedimentary record in a Galician Ria (NW Spain): Background values and recent contamination. *Mar. Pollut. Bull.* 46: 1253–1262.
- Cobelo-García A, Prego R. 2004. Land inputs of trace metals, major elements, particulate organic carbon, and suspended solids to an industrial coastal bay of the NE Atlantic. *Water Res.* 38: 1753–1764.
- Dahlbäck B, Gunnarson LAH. 1981. Sedimentation and sulfate reduction under a mussel culture. *Mar. Biol.* 63: 269–275.
- Daskalakis KD, O'Connor TP. 1995. Distribution of chemical contamination in coastal and estuarine sediments. *Mar. Environ. Res.* 40: 381–398.
- DeCastro M, Gómez-Gesteira M, Prego R, Taboada JJ, Montero P, Herbello P, Pérez-Villar V. (2000). Wind and tidal influence on water circulation in a Galician ria (NW Spain). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 51: 161–176.
- Evans G, Prego R. 2003. Rias, estuaries and incised valleys: Is a ria an estuary? *Mar. Geol.* 196: 171–175.
- Evans G, Howarth RJ, Nombela MA. 2003. Metals in the sediments of Ensenada de San Simón (inner Ría de Vigo), Galicia, NW Spain. *Appl. Geochem.* 18: 973–996.
- Fraga F. 1981. Upwelling off the Galician Coast, northwest Spain. In: Richards FA (ed.), *Coastal Upwelling*. American Geophysical Union, Washington, pp. 176–182.
- Fung CN, Lam JCW, Zheng GJ, Connell DW, Monirith I, Tanabe S, Richardson BJ, Lam PKS. 2004. Mussel-based monitoring of trace metal and organic contaminants along the east coast of China using *Perna viridis* and *Mytilus edulis*. *Environ. Pollut.* 127: 203–216.
- Gómez-Gesteira M, Montero P, Prego R, Taboada JJ, Leitao P, Ruiz-Villareal M, Neves R, Pérez-Villar V. 1999. A two-dimensional particle tracking model for pollution dispersion in A Coruña and Vigo Rías (NW Spain). *Oceanol. Acta* 22: 167–177.
- Gómez-Gesteira M, deCastro M, Prego R. 2003. Dependence of the residence time in Ria of Pontevedra (NW Spain) on the seawater inflow and the river discharge. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 58: 567–573.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14: 975–1001.
- Liu WX, Li XD, Shen ZG, Wang DC, Wai OWH, Li YS. 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in models (Taboada *et al.* 1998, Gómez-Gesteira *et al.* 1999) or circulation patterns (Otto 1975), could be the mechanical agents of this POM dispersion from their anthropogenic and maricultural sources.
- The heavy metal (Cr, Cu, Fe and Pb) concentrations in the underlying sediments of mussel rafts were found to be similar to the ones obtained in areas free of their influence. However, the speciation of metals could play an important role (Otero *et al.* 2005) in a possible metal transfer to the water column and this should be a matter for future research, comparing the sediment speciation below and outside mussel polygon areas. The deposition of mussel faeces does not seem to be responsible for the significant increase in these metal concentrations in the uppermost layers of the underlying sediments. The increase in metal concentrations in sediments below rafts depends more on the distance from the contaminant source, urban and industrial effluents, and ria currents than on the presence of mussel rafts. Comparing the two rias, contamination was lower in Arosa, probably due to the lower industrial activities. The surface and subsurface sediments in Arosa are richer in Cr than in Vigo, which are richer in Cu and Pb.

Acknowledgements

We thank the crew of the R/V *Mytilus* for their help during the surveys, as well as Carmen Tubio and Paula Ferro for technical assistance. This article is a contribution to the projects “Metal presence in mussel polygon raft areas of rias” (PGIDT99MARAE1) and “Biogeochemical budget and 3D modelling of metal transport in a Galician ria” (REN2003-04106-C03), financed by the Galician Government and CICYT (Spain), respectively.

sediments of the Pearl River Estuary. *Environ. Pollut.* 121: 377–388.

- Luoma SN, Dagovitz R, Axtaman E. (1990). Temporally intensive study of trace metals in sediments and bivalves from a large river-estuarine system: Suisun Bay/Delta in San Francisco Bay. *Sci. Total Environ.* 97–98: 685–712.
- Marcet P, Andrade ML, Montero MJ. 1997. Contenido y enriquecimiento de metales en sedimentos de la Ría de Vigo (España). *Thalassas* 13: 87–97.
- Otero XL, Vidal-Torrado P, Calvo de Anta RM, Macías F. 2005. Trace elements in biodeposits and sediments from mussel culture in the Ria de Arousa (Galicia, NW Spain). *Environ. Pollut.* 136: 119–134.
- Otto L. 1975. Oceanography of the Ria de Arosa. *Koninklijk Ned. Meteorol. Inst. Mededelingen en Verhandelingen* 96, 210 pp.
- Prego R. 1993. General aspects of carbon biogeochemistry in the ria of Vigo (NW Spain). *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 2041–2052.
- Prego R, Fraga F. 1992. A simple model to calculate the residual flows in a Spanish ria. Hydrographic consequences in the ria of Vigo. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 34: 603–615.
- Prego R, Cobelo-García A. 2003. Twentieth century overview of heavy metals in the Galician rias (NW Iberian Peninsula). *Environ. Pollut.* 121: 425–452.
- Prego R, Dale AW, DeCastro M, Gómez-Gesteira M, Taboada JJ, Montero P, Ruiz-Villareal M, Pérez-Villar V. 2001. Hydrography of the Pontevedra Ria: Intra-annual spatial and temporal

- variability in a Galician coastal system (NW Spain). *J. Geophys. Res.* 106 (C9): 19845–19858.
- Real C, Barreiro R, Carballeira A. 1993. Heavy metal mixing behaviour in estuarine sediments in the Ria de Arousa (NW Spain). Differences between metals. *Sci. Total Environ.* 128: 51–67.
- Rubio B, Nombela MA, Vilas F. 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ría de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution. *Mar. Pollut. Bull.* 40: 968–980.
- Saavedra Y, González A, Fernández P, Blanco J. 2004. The effect of size on trace metal levels in raft cultivated mussels (*Mytilus galloprovincialis*). *Sci. Total Environ.* 318: 115–124.
- Sukasem P, Tabucanon MS. 1993. Monitoring heavy metals in the Gulf of Thailand using mussel watch approach. *Sci. Total Environ.* 139–140: 297–305.
- Taboada JJ, Prego R, Ruiz-Villareal M, Gómez-Gesteira M, Montero P, Santos AP, Pérez-Villar V. 1998. Evaluation of the seasonal variations in the residual circulation in the Ría of Vigo (NW Spain) by means of a 3D baroclinic model. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 47: 661–670.
- Tenore KR, Alonso-Noval M, Alvarez-Ossorio M, Atkinson LP, Cabanas JM, Cal RM, Campos HJ, Castillejo F, Chesney EJ, González N, Hanson RB, McClain CR, Miranda A, Roman MR, Sánchez J, Santiago G, Valdes L, Varela M, Yoder J. 1995. Fisheries and oceanography of Galicia, NW Spain: Mesoscale spatial and temporal changes in physical processes and resultant patterns of biological productivity. *J. Geophys. Res.* 100(C6): 10943–10966.
- Tanner PA, Leong LS, Pan SM. 2000. Contamination of heavy metals in marine sediment cores from Victoria Harbour, Hong Kong. *Mar. Pollut. Bull.* 40: 769–779.
- Vilas F, Bernabeu AM, Méndez G. 2005. Sediment distribution pattern in the Rias Baixas (NW Spain): Main facies and hydrodynamic dependence. *J. Mar. Syst.* 54: 261–273.
- Wedepohl KH. 1991. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of select metals. In: Merian E. (ed.), *Metals and their Compounds in the Environment*. VCH, Weinheim, pp. 3–17.
- Wong CKC, Cheung RYH, Wong MH. 2000. Heavy metal concentrations in green-lipped mussels collected from Tolo Harbour and markets in Hong Kong and Shenzhen. *Environ. Pollut.* 109, 165–171.

*Recibido en abril de 2005;
aceptado en febrero de 2006.*