

Relación entre las concentraciones de mercurio total y orgánico en tejidos de delfines comunes (*Delphinus delphis*) y su longitud a lo largo de la costa portuguesa

Relationships between total and organic mercury concentrations in tissues and length of common dolphins (*Delphinus delphis*) from the Portuguese coast

P Cecílio^{1*}, J Raimundo¹, J Canário¹, C Vale¹, M Sequeira²

¹ IPIMAR, Institute for Fisheries and Sea Research, Av. Brasília, 1449-006 Lisbon, Portugal.

* E-mail: patriciacecilio@hotmail.com

² ICN, Nature Conservation Institute, R. Santa Marta 55, 1150-294 Lisbon, Portugal.

Resumen

Se determinaron las concentraciones de mercurio total y mercurio orgánico en el hígado, riñones, músculo, piel, cerebro y grasa de 12 delfines comunes, *Delphinus delphis*, varados a lo largo de la costa portuguesa, entre 1998 y 2003. El hígado fue el órgano preferencial para la acumulación del Hg mientras que las concentraciones más bajas de este metal fueron detectadas en la grasa. Las concentraciones de Hg total y orgánico en hígado, piel y grasa de los delfines presentaron una correlación positiva con los niveles obtenidos en el músculo. También se encontraron buenas correlaciones entre hígado-riñones y piel-grasa. Los niveles en el músculo aumentaron linealmente con la longitud de los delfines; los del hígado y riñones variaron exponencialmente; mientras que las concentraciones en la piel, cerebro y grasa prácticamente no tuvieron variaciones. El porcentaje de Hg orgánico disminuyó linealmente con la longitud en el músculo y exponencialmente en el hígado y riñones, representando en los adultos apenas entre 10% y 30% del mercurio total. Las concentraciones encontradas en este trabajo fueron inferiores a las documentadas por otros autores para las mismas especies provenientes del sur de la costa Europea.

Palabras clave: mercurio total, mercurio orgánico, longitud, *Delphinus delphis*, costa portuguesa.

Abstract

Total and organic mercury concentrations were determined in the liver, kidney, muscle, skin, brain and blubber collected from 12 common dolphins, *Delphinus delphis*, stranded along the Portuguese coast between 1998 and 2003. The liver was the preferential organ for Hg accumulation, while the lowest values were detected in the blubber. Total and organic Hg concentrations in the liver, skin and blubber of dolphins were positively correlated to the levels found in muscle. Positive correlations were also observed between liver and kidney, and skin and blubber. Muscle levels increased linearly with length, while those of liver and kidney varied exponentially for skin, brain and blubber, were sparse. The percentage of organic Hg decreased linearly with length in muscle and exponentially in liver and kidney, accounting for only 10–30% of the total Hg in adults. The concentrations found in this work were lower than those reported by other authors for the same species from southern European coasts.

Key words: total mercury, organic mercury, length, *Delphinus delphis*, Portuguese coast.

Introducción

Se sabe que el mercurio es uno de los agentes contaminantes ambientales más peligrosos y que no juega ningún papel esencial en las funciones bioquímicas (Jackson 1998). Bajas tasas de eliminación llevan a un aumento de sus concentraciones en las cadenas tróficas y a una acumulación en los organismos superiores de la cadena (Pinho *et al.* 2002). Los delfines son predadores de los niveles superiores de la cadena trófica (André *et al.* 1990, Endo *et al.* 2002, Meng-Hsien Chen *et al.* 2002, Decataldo *et al.* 2004), y en muchas áreas geográficas los especímenes varados a lo largo de la costa son una fuente importante de información en el campo de la química toxicológica (Augier *et al.* 1993, Holsbeek *et al.* 1998, Cardellicchio *et al.* 2000, Frodello *et al.* 2000, Zhou *et al.* 2001,

Introduction

Mercury is one of the most hazardous environmental pollutants and it is not known to play any essential role in biochemical functions (Jackson 1998). Low elimination rates lead to increasing concentrations in web chains and storage in higher food-chain organisms (Pinho *et al.* 2002). Dolphins are apex predators (André *et al.* 1990, Endo *et al.* 2002, Meng-Hsien Chen *et al.* 2002, Decataldo *et al.* 2004) and specimens stranded along the coast are an important source of chemical/toxicological information in many geographical areas (Augier *et al.* 1993, Holsbeek *et al.* 1998, Cardellicchio *et al.* 2000, Frodello *et al.* 2000, Zhou *et al.* 2001, Cardellicchio *et al.* 2002, Meng-Hsien Chen *et al.* 2002, Storelli and Marcotrigiano 2002, Cardellicchio *et al.* 2004). The high tolerance of

Cardellicchio *et al.* 2002, Meng-Hsien Chen *et al.* 2002, Storelli y Marcotrigiano 2002, Cardellicchio *et al.* 2004). La elevada tolerancia de los delfines al mercurio, sin síntomas aparentes de intoxicación, da indicios de procesos de desintoxicación (Decataldo *et al.* 2004). La elevada acumulación en el hígado está íntimamente relacionada con procesos de desmetilación, es decir, con la presencia de proteínas ligadas al mercurio (Palmisano *et al.* 1995, Caurant *et al.* 1996). Como resultado de estos procesos, el mercurio se acumula tanto en forma orgánica como inorgánica, siendo el monometilmercurio su forma orgánica más tóxica. Su naturaleza lipofílica facilita la entrada a través de las membranas celulares y la dispersión por los órganos (Pinho *et al.* 2002, Storelli y Marcotrigiano 2002). El monometilmercurio se asocia en el músculo, de forma estable, por medio de enlaces carbono-mercurio y enlaces sulfúricos (Ruelas-Inzunza *et al.* 2003), lo que explica el alto porcentaje de mercurio orgánico en este tejido (Mason y Benoit 2003). Menores concentraciones de mercurio orgánico en el hígado, se consideran el resultado de un intenso proceso de desmetilación y acumulación de mercurio inorgánico (Ruelas-Inzunza *et al.* 2003).

Los delfines comunes, *Delphinus delphis*, aparecen en gran número en la costa portuguesa (Sequeira *et al.* 1997). Zhou *et al.* (2001) investigaron los niveles de mercurio total en el músculo, hígado y riñones de especímenes varados entre 1995 y 1998. Este trabajo presenta los primeros resultados de los análisis de mercurio orgánico y de mercurio total, en hígado, riñones, músculo, piel, cerebro y grasa de delfines comunes de la costa portuguesa (1998–2003). También se estudian las relaciones entre las concentraciones encontradas en los tejidos analizados y procesos de desintoxicación/eliminación que ocurren en hígado y riñones durante el crecimiento.

Material y métodos

Muestreo

Se encontraron varados 12 delfines comunes, *D. delphis*, en dos zonas de la costa portuguesa (fig. 1). Los delfines fueron recogidos por el Instituto de Conservación de la Naturaleza (ICN) de Portugal, tratándose de ocho hembras y cuatro machos, de longitudes entre 107 y 242 cm. Se recogieron muestras de hígado, riñones, músculo, piel, cerebro y grasa durante la autopsia de los delfines. Todos los tejidos fueron conservados en papel de aluminio e inmediatamente congelados a -20°C .

Métodos analíticos

Todo el material utilizado fue previamente descontaminado en una solución de ácido nítrico al 10% y para separar las muestras de tejido se usó un bisturí de acero inoxidable. Todas las muestras fueron liofilizadas y homogeneizadas antes de su análisis. El mercurio total se midió directamente por espectrometría de absorción atómica en un analizador de mercurio

dolphins to Hg, without presenting any apparent symptoms of poisoning, indicates the occurrence of detoxification processes (Decataldo *et al.* 2004). High accumulation in liver is closely linked to demethylation processes (Honda *et al.* 1983, Thomson 1990, Frodello *et al.* 2000), and namely to the presence of Hg binding-proteins (Palmisano *et al.* 1995, Caurant *et al.* 1996). As a result of these processes, Hg is accumulated in both inorganic and organic forms, monomethylmercury being the most toxic organomercury compound (Pinho *et al.* 2002, Storelli *et al.* 2002). Its lipophilic nature facilitates penetration across cell membranes and dispersion by the organs (Pinho *et al.* 2002, Storelli and Marcotrigiano 2002). In muscle, monomethylmercury is firmly bond by carbon-mercury and sulphhydryl linkages (Ruelas-Inzunza *et al.* 2003), which account for the high ratio of organic Hg in this tissue (Mason and Benoit 2003). Lower percentages of organic Hg in liver are considered a result of intense demethylation and storage of inorganic Hg (Ruelas-Inzunza *et al.* 2003).

The common dolphin, *Delphinus delphis*, occurs in high numbers along the Portuguese coast (Sequeira *et al.* 1997). Zhou *et al.* (2001) reported total Hg levels in the muscle, liver and kidney of specimens found stranded between 1995 and 1998. This paper presents the first results of organic and total Hg in the liver, kidney, muscle, skin, brain and blubber of common dolphins from the Portuguese coast (1998–2003). It examines the relations among the concentrations in the tissues analyzed, as well as the detoxification/elimination processes occurring in the liver and kidney with growth.

Material and methods

Sampling

Twelve common dolphins, *D. delphis*, were found stranded in two areas of the Portuguese coast (fig. 1). They were collected by Portugal's Institute for Nature Conservation and consisted of eight females and four males varying in length from 107 to 242 cm. Samples of liver, kidney, muscle, skin, brain and blubber were collected during necropsies of dolphins. All the tissues were wrapped in aluminium foil and immediately frozen at -20°C .

Analytical methods

All the material used was previously washed in a 10% nitric acid solution, and a stainless steel knife was used to cut the sample tissues. All the samples were freeze-dried and homogenized before the analysis. Total Hg (Hg_T) was measured directly by atomic absorption spectrometry in a LECO AMA-254 mercury analyzer. Organic Hg (Hg_{org}) was extracted from samples with concentrated HBr, followed by extraction into toluene and back-extraction with cysteine solution (Scerbo and Barghigiani 1998). The accuracy of our procedures was confirmed by analyzing certified reference material (DORM-1 and DORM-2: dogfish muscle; DOLT-1 and DOLT-2: dogfish

LECO AMA-254, mientras que el mercurio orgánico se extrajo de las muestras con HBr concentrado seguido de una extracción con tolueno y reextracción con una solución de cisteína (Scerbo y Barghigiani 1998). La exactitud del procedimiento analítico se evaluó mediante el análisis de materiales estándares de referencia internacional (DORM-1 y DORM-2: músculo de pescado; DOLT-1 y DOLT-2: hígado de pescado) del Consejo Nacional de Investigación de Canadá (tabla 1). Los valores obtenidos no difirieron estadísticamente ($P < 0.05$) de los certificados. La precisión fue determinada mediante el análisis de replicados de las muestras (tabla 1).

Resultados

Niveles de mercurio

Las concentraciones de mercurio total y orgánico en las muestras de tejido analizadas se presentan en la tabla 2. Debido a la extrema movilidad de los delfines, las concentraciones de mercurio en los tejidos no son comparables con las condiciones ambientales, y por tanto, en este trabajo no se consideró la comparación entre las dos zonas de la costa portuguesa. La acumulación del mercurio total y orgánico en los tejidos de las hembras no fue significativamente diferente de la de los machos ($P > 0.05$). Las concentraciones de mercurio total en el hígado (máx. $54 \mu\text{g g}^{-1}$) presentaron un orden de magnitud superior a las máximas encontradas en el músculo ($3.8 \mu\text{g g}^{-1}$), piel ($2.6 \mu\text{g g}^{-1}$) y cerebro ($1.4 \mu\text{g g}^{-1}$), y dos órdenes más a las encontradas en la grasa ($0.66 \mu\text{g g}^{-1}$). Los riñones presentaron niveles intermedios ($0.77\text{--}9.1 \mu\text{g g}^{-1}$). El mercurio orgánico presentó valores superiores en el hígado (máx. $6.5 \mu\text{g g}^{-1}$

Tabla 1. Valores medios \pm desviación estándar de los materiales estándares de referencia ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco), recuperación, límite de detección (D.L.) y error del método.

		Hg _T ($\mu\text{g g}^{-1}$)	MMHg ($\mu\text{g g}^{-1}$, as Hg)
DORM-1	Certified	0.789 ± 0.074	–
	Obtained	0.790 ± 0.007	–
DORM-2	Certified	4.64 ± 0.26	4.47 ± 0.32
	Obtained	4.70 ± 0.11	4.50 ± 0.42
DOLT-1	Certified	0.225 ± 0.037	–
	Obtained	0.230 ± 0.006	–
DOLT-2	Certified	1.99 ± 0.10	0.693 ± 0.053
	Obtained	2.10 ± 0.01	0.680 ± 0.007
Recovery (%)			96–103
D.L.		0.012 ± 0.001	0.078 ± 0.012
Error (%)		1.1	4.3

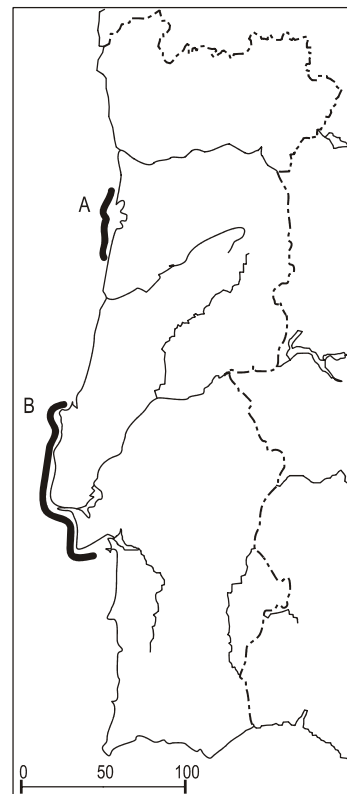


Figura 1. Mapa de Portugal que muestra las áreas (A y B) donde se encontraron los delfines varados entre 1998 y 2003. (Adaptado de <http://europa.eu.int>.)

Figure 1. Map of Portugal showing the areas (A and B) where dolphins were found stranded between 1998 and 2003. (Adapted from <http://europa.eu.int>.)

liver) provided by the National Research Council of Canada (table 1). Obtained and certified values were not statistically different ($P < 0.05$). Precision was determined by analyzing replicate samples (table 1).

Results

Mercury levels

The total and organic Hg concentrations in the tissue samples analyzed are presented in table 2. Due to the extreme mobility of dolphins, Hg concentrations in tissues cannot be closely related to environmental conditions and, therefore, differences between the two areas in Portugal were not considered in this work. The accumulation of total and organic Hg in female tissues was not significantly different from that found in males ($P > 0.05$). Total Hg concentrations in liver (max. $54 \mu\text{g g}^{-1}$) were one order of magnitude greater than the maximum levels found in muscle ($3.8 \mu\text{g g}^{-1}$), skin ($2.6 \mu\text{g g}^{-1}$) and brain ($1.4 \mu\text{g g}^{-1}$), and two orders greater than that found in blubber ($0.66 \mu\text{g g}^{-1}$); the kidney presented intermediate levels

Tabla 2. Concentraciones de mercurio total (Hg_T) y mercurio orgánico (Hg_{org}) ($\mu g\ g^{-1}$, peso seco) en el hígado, riñones, músculo, piel, cerebro y grasa de los *Delphinus delphis* varados en la costa portuguesa entre 1998 y 2003 (F, hembras; M, machos; n.d., no determinados; D.L., límite de detección).

Table 2. Total mercury (Hg_T) and organic mercury (Hg_{org}) concentrations ($\mu g\ g^{-1}$, dry weight) in liver, kidney, muscle, skin, brain and blubber of common dolphins (*Delphinus delphis*) stranded on the Portuguese coast between 1998 and 2003. (F, females; M, males; n.d., not determined; D.L., detection limit).

Area	Length (cm)	Sex	Liver		Kidney		Muscle		Skin		Brain		Blubber	
			Hg_T	Hg_{org}	Hg_T	Hg_{org}	Hg_T	Hg_{org}	Hg_T	Hg_{org}	Hg_T	Hg_{org}	Hg_T	Hg_{org}
A	107	M	1.8	1.1	0.77	0.71	0.39	0.38	0.25	<D.L.	0.16	<D.L.	0.091	<D.L.
	152	M	4.7	2.1	3.2	0.99	1.2	1.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.27	0.23
	152	F	2.2	1.6	1.4	0.79	1.1	1.1	0.48	0.31	n.d.	n.d.	0.058	0.044
	165	F	19	2.6	2.1	0.82	1.7	1.5	1.7	1.2	n.d.	n.d.	0.17	0.084
	187	F	15	1.4	7.5	1.2	2.2	1.7	0.91	0.62	n.d.	n.d.	0.16	0.071
	202	F	25	2.2	2.9	1.0	2.6	1.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.66	0.37
B	140	M	3.2	1.1	1.9	0.79	0.87	0.83	0.46	0.43	0.35	0.32	0.037	0.031
	171	F	33	4.5	4.2	1.9	2.7	2.3	1.2	0.87	n.d.	n.d.	0.21	0.083
	176	F	28	4.3	6.4	2.0	2.6	1.5	2.4	1.6	0.74	0.61	0.23	0.12
	176	F	54	4.0	8.7	1.6	2.4	2.1	2.1	1.8	1.1	1.0	0.26	0.17
	182	F	43	6.5	9.1	2.5	2.8	2.0	2.2	1.3	1.4	1.3	0.22	0.21
	242	M	45	2.6	7.0	1.4	3.8	2.9	2.6	2.2	0.90	<D.L.	0.39	0.14

correspondiendo al 15% del mercurio total). En el músculo, los niveles de mercurio orgánico fueron inferiores pero estos niveles correspondieron a entre 58% y 100% del mercurio total. El mercurio orgánico en los otros tejidos analizados varió entre 6% y 97% del total.

Correlaciones de mercurio entre tejidos

Las concentraciones de mercurio total y orgánico en hígado, piel y grasa de los delfines están positivamente correlacionadas con los niveles obtenidos en el músculo (fig. 2). En riñones e hígado, dos órganos con una función importante en el proceso de desintoxicación, las correlaciones fueron mejores para el mercurio orgánico ($r^2 = 0.89$) que para el mercurio total ($r^2 = 0.72$). Las correlaciones entre piel y grasa también fueron obtenidas para el mercurio total e inorgánico ($r^2 = 0.79$ y $r^2 = 0.86$, respectivamente).

Relaciones con la longitud

La figura 3 presenta las concentraciones de mercurio en músculo, hígado y riñones, en función de la longitud del delfín. La edad de los especímenes no fue evaluada, a pesar de que el intervalo de longitudes indica que los individuos analizados corresponden a juveniles y adultos (Sequeira, com. pers.). Los niveles en el músculo aumentaron linealmente con la longitud, y la pendiente para el mercurio total ($y = 0.027x - 2.7$, $r^2 = 0.86$) fue más pronunciada que para el mercurio orgánico ($y = 0.018x - 1.6$, $r^2 = 0.79$). Ambos, mercurio total y orgánico, aumentaron exponencialmente en el hígado ($y = 0.020e^{0.039x}$, $r^2 = 0.66$ y $y = 0.053e^{0.025x}$, $r^2 = 0.81$, respectivamente) y riñones

($0.77-9.1\ \mu g\ g^{-1}$). Organic Hg showed higher values in liver (max. $6.5\ \mu g\ g^{-1}$, corresponding to 15% of total Hg). In muscle, the levels of organic Hg were lower, but accounted for 58% to 100% of the total Hg. Organic Hg in the other tissues analyzed varied from 6% to 97% of the total.

Mercury correlations among tissues

Total and organic Hg concentrations in liver, skin and blubber of dolphins were positively correlated to the levels found in muscle (fig. 2). In kidney and liver, two organs that play a major role in the detoxification process, correlations were better for organic Hg ($r^2 = 0.89$) than for total Hg ($r^2 = 0.72$). Correlations between skin and blubber were also obtained for total and organic Hg ($r^2 = 0.79$ and $r^2 = 0.86$, respectively).

Relationships with length

Figure 3 shows Hg concentrations in muscle, liver and kidney as a function of dolphin length. The age of the specimens was not determined, although the size range indicates that the specimens corresponded to juveniles and adults (Sequeira pers. comm.). In muscle, levels increased linearly with length, and the slope for total Hg ($y = 0.027x - 2.7$, $r^2 = 0.86$) was more pronounced than for organic Hg ($y = 0.018x - 1.6$, $r^2 = 0.79$). Both total and organic Hg increased exponentially in liver ($y = 0.020e^{0.039x}$, $r^2 = 0.66$; and $y = 0.053e^{0.025x}$, $r^2 = 0.81$, respectively) and kidney ($y = 0.068e^{0.024x}$, $r^2 = 0.58$; and $y = 0.089e^{0.017x}$, $r^2 = 0.64$, respectively). The best fit was obtained for specimens ranging in length from 107 to 202 cm; the dolphin measuring 242 cm was not considered because the concentrations in liver and kidney were notably below the

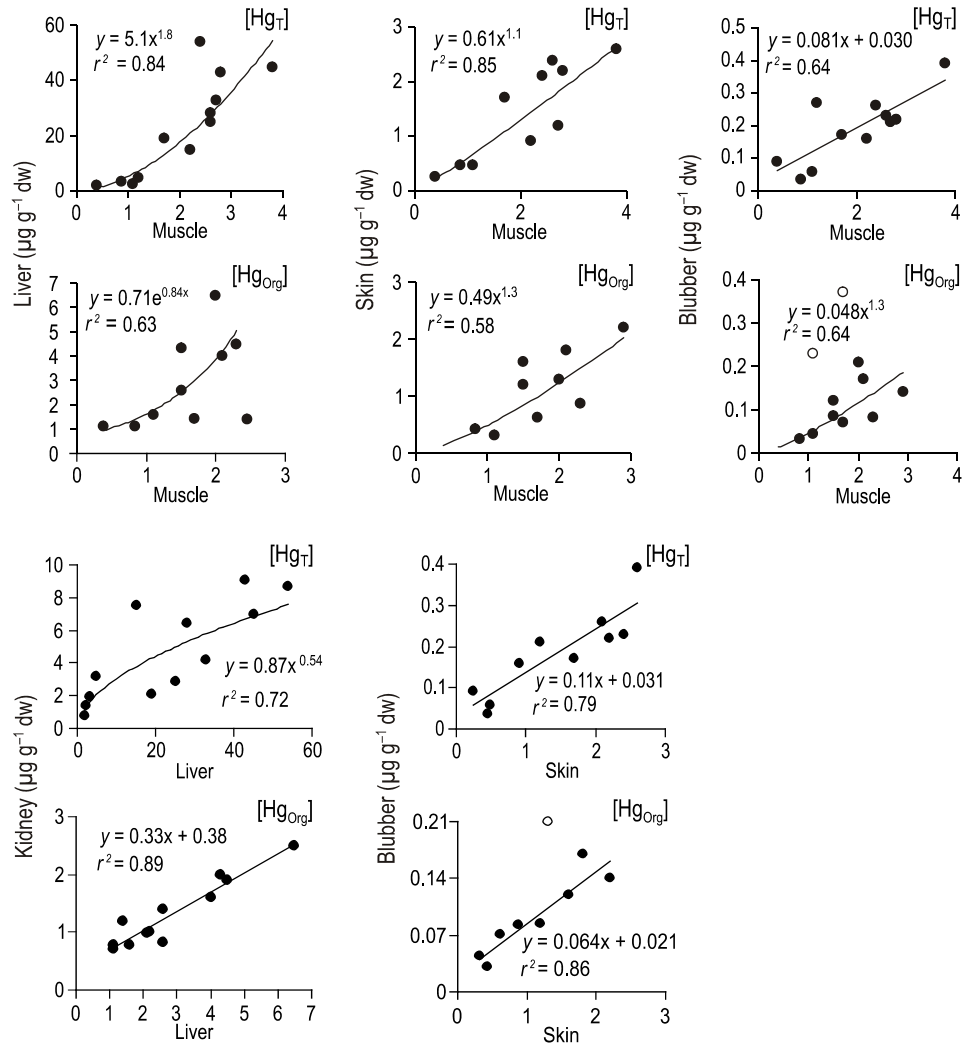


Figura 2. Correlaciones entre los tejidos para las concentraciones de mercurio total (Hg_T) y mercurio orgánico (Hg_{Org}) ($\mu g\ g^{-1}$, peso seco) de *Delphinus delphis* varados en la costa portuguesa. (o) Outliers.

Figure 2. Correlations among tissues for total mercury (Hg_T) and organic mercury (Hg_{Org}) concentrations ($\mu g\ g^{-1}$, dry weight) of *Delphinus delphis* stranded on the Portuguese coast. (o) Outliers.

($y = 0.068e^{0.024x}$, $r^2 = 0.58$ y $y = 0.089e^{0.017x}$, $r^2 = 0.64$, respectivamente). Las curvas mejor ajustadas se obtuvieron para los especímenes con longitudes entre 107 y 202 cm; el delfín con 242 cm de longitud no se tuvo en cuenta, porque las concentraciones en hígado y riñones de este individuo fueron notablemente inferiores a las curvas obtenidas. Los niveles en los otros tejidos analizados (la piel, el cerebro y la grasa) fueron dispersos y no presentaron ninguna relación con la longitud.

Discusión

Desintoxicación del mercurio en hígado y riñones

La elevada concentración de mercurio hepático observada en estos especímenes está relacionada con la función del

curves. The levels in the other analyzed tissues (skin, brain and blubber) were sparse and no relation with length was determined.

Discussion

Detoxification of mercury in liver and kidney

The higher hepatic Hg concentrations observed in these specimens are related to the role played by the liver in marine mammals in terms of storage and biotransformation (Honda *et al.* 1983, Thomson 1990). It is believed that organic Hg obtained from the diet is transformed into less toxic inorganic forms, such as inert mercuric selenide ($HgSe$), in the liver (Nigro and Leonzio 1996, Ikemoto *et al.* 2004, Kunito *et al.* 2004). Moreover, detoxification of Hg may also result from interactions with metallothioneins and formation of granules

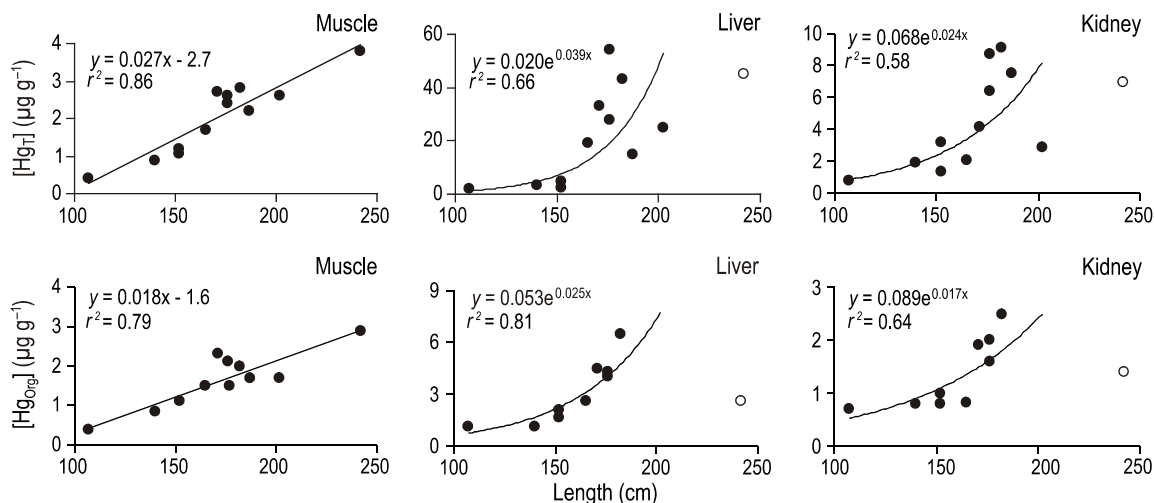


Figura 3. Relaciones entre las concentraciones de mercurio total (Hg_T), mercurio orgánico (Hg_{org}) ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) y longitud (cm) en músculo, hígado y riñones de *Delphinus delphis* varados en la costa portuguesa. (o) Outliers.

Figure 3. Relationships between the total mercury (Hg_T) and organic mercury (Hg_{org}) concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$, dry weight) and length (cm) in muscle, liver and kidney of *Delphinus delphis* stranded on the Portuguese coast. (o) Outliers.

hígado de los mamíferos marinos en términos de almacenaje y biotransformación (Honda *et al.* 1983, Thomson 1990). Se cree que el mercurio orgánico proveniente de la alimentación se transforma en formas inorgánicas menos tóxicas, tal como seleniuro de mercurio ($HgSe$) inerte en el hígado, como se ha propuesto en varios trabajos (Nigro y Leonzio 1996, Ikemoto *et al.* 2004, Kunito *et al.* 2004). Además, la desintoxicación de mercurio también puede resultar de la interacción con metalotioninas y de la formación de gránulos dentro del hepatocito (André *et al.* 1990). La acumulación de mercurio inorgánico se debe al lento proceso de mineralización (Law *et al.* 1992, Frodello *et al.* 2000). La menor proporción de mercurio orgánico observada en el hígado de los individuos analizados concuerda con los resultados de los trabajos anteriormente mencionados e indica un proceso efectivo de desintoxicación de mercurio y acumulación de formas inorgánicas.

Evaluación de daños potenciales

De acuerdo con Wagemann y Muir (1984) el riesgo de daños hepáticos puede ocurrir cuando los niveles de mercurio en el hígado de los delfines son superiores a $100\text{--}400 \mu\text{g g}^{-1}$, expresados en peso húmedo. Convirtiendo los datos de peso seco a peso húmedo por medio del porcentaje de humedad (entre 51% y 75%) los valores no exceden los $15 \mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo, lo que indica que el riesgo de daños en el hígado de los delfines analizados es extremadamente bajo.

Tendencia de las concentraciones de mercurio con la longitud

Varios trabajos han mostrado que los residuos de contaminantes en los tejidos aumentan con la edad o longitud de los delfines (Cardellicchio *et al.* 2000, Kunito *et al.* 2004). A pesar

within hepatocytes (André *et al.* 1990). The storage of inorganic Hg results from slow mineralization processes (Law *et al.* 1992, Frodello *et al.* 2000). The lower proportion of organic Hg in the liver of the specimens analyzed is in agreement with these other works mentioned, and indicates the effective processes of Hg detoxification and storage of inorganic forms.

Evaluation of potential damage

According to Wagemann and Muir (1984), the risk of hepatic damage may occur when Hg levels in dolphin livers are higher than $100\text{--}400 \mu\text{g g}^{-1}$, expressed in wet weight. Converting the dry weight data to wet weight by means of the humidity percentage (varying between 51% and 75%), the values do not exceed $15 \mu\text{g g}^{-1}$ wet weight, meaning that the risk of damage in the liver of the dolphins studied was extremely low.

Length trend of mercury concentrations

Several works have reported that contaminant residues in tissues increase with the age or length of the dolphins (Cardellicchio *et al.* 2000, Kunito *et al.* 2004). In spite of the few specimens analyzed in this work, a similar pattern was observed in muscle, liver and kidney for organic and total Hg; however, muscle showed linear relationships, while liver and kidney presented exponential trends. This means that accumulation of both organic and inorganic Hg in these organs increased more effectively with length (age) than in muscle. Furthermore, the increase rates were more pronounced for total Hg than for organic Hg in the three tissues analyzed, which implies a progressive storage of inorganic forms in these tissues. This tendency is clear when the proportion of organic Hg is plotted as a function of length (fig. 4). The decrease of

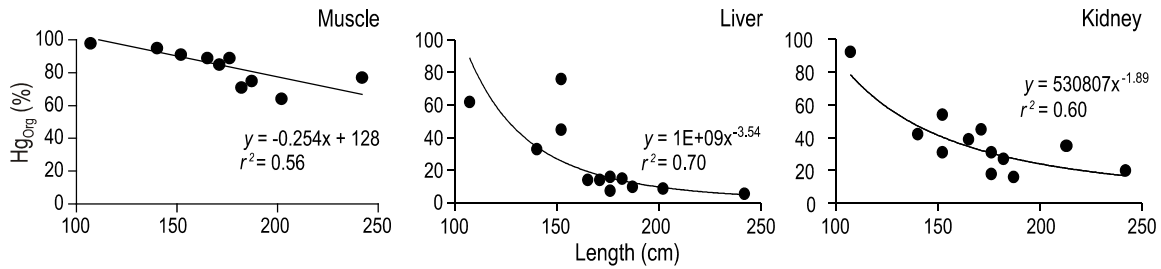


Figura 4. Relaciones entre el porcentaje de mercurio orgánico (%Hg_{org}) en el músculo, hígado y riñones, y la longitud (cm) de *Delphinus delphis* varados en la costa portuguesa.

Figure 4. Relationships between the percentage of organic mercury (%Hg_{org}) in muscle, liver and kidney, and the length (cm) of *Delphinus delphis* stranded on the Portuguese coast.

de que los individuos analizados en este trabajo fueron pocos, se observó un patrón similar en el músculo, hígado y riñones para el mercurio orgánico y total. Sin embargo, el músculo presentó relaciones lineales mientras que el hígado y los riñones presentaron tendencias exponenciales. Este hecho significa que la acumulación del mercurio orgánico e inorgánico en estos últimos órganos aumenta en función de la longitud (edad) con mayor eficiencia que en el músculo. Además, el aumento de las tasas fue más pronunciado para el mercurio total que para el mercurio orgánico en los tres tejidos analizados, lo que implica una progresiva acumulación de las formas inorgánicas en estos tejidos. Esta tendencia fue más evidente cuando la proporción de mercurio orgánico fue representada en función de la longitud (fig. 4). La disminución de esta proporción en el músculo desde 100% en los juveniles hasta valores más bajos en los adultos indica una acumulación gradual del mercurio inorgánico resultante de los procesos de desmetilación que se llevan a cabo en otros órganos. El hígado, tal como los riñones, presenta una disminución acentuada del mercurio orgánico en los adultos representando éste entre 10% y 30% del mercurio total. Estas pequeñas proporciones evidencian la eficiencia de los procesos de desmetilación/eliminación de las formas más tóxicas del mercurio en estos órganos.

that proportion in muscle from 100% in juveniles to lower values in adults indicates a gradual accumulation of inorganic Hg resulting from the demethylation process occurring in other organs. Liver, as well as kidney, showed pronounced decreases with organic Hg in adults accounting for only 10–30% of the total Hg. These low proportions demonstrate the efficiency of demethylation/elimination processes of the most toxic forms of Hg in these organs.

Comparison with dolphins from other regions

Table 3 compares total Hg concentrations in common dolphins from the Portuguese coast, in two periods (1995–1998 and 1998–2003), and from the French Atlantic coast and the Corsican coast. In general, the values observed in specimens found stranded along the Portuguese coast between 1995 and 2003 are comparable. Only the liver and kidney of four specimens reported by Zhou *et al.* (2001) presented enhanced concentrations. The differences cannot be attributed to length or age since the specimens from both decades are within the same length range (1–2.4 m). The Hg concentrations in dolphins from the Portuguese coast are one order of magnitude below those reported for the same species from the French

Tabla 3. Mínimo y máximo o valores medios de las concentraciones de mercurio total (Hg_T) (^a µg g⁻¹, peso seco; ^b µg g⁻¹, peso húmedo) en el hígado, riñones, músculo y piel de los *Delphinus delphis* de la costa sur europea (n.d., no determinado).

Table 3. Minimum and maximum or mean values of total mercury (Hg_T) concentrations (^a µg g⁻¹, dry weight; ^b µg g⁻¹, wet weight) in liver, kidney, muscle and skin of common dolphins (*Delphinus delphis*) from southern European coasts (n.d., not determined).

Dolphin length (cm)	Liver	Kidney	Muscle	Skin	Sampling area	Reference
107–242	1.8–54 ^a 0.63–15 ^b	0.77–9.1 ^a 0.37–2.4 ^b	0.39–3.8 ^a 0.28–1.3 ^b	0.25–2.6 ^a 0.093–1.0 ^b	Portuguese coast	Present work
100–240	0.70–65 ^b	0.15–5.2 ^b	0.16–2.9 ^b	n.d.	Portuguese coast	Zhou <i>et al.</i> (2001)
96–220	1.2–631 ^a	2.3–99 ^a	1.1–26 ^a	n.d.	French Atlantic coast	Holsbeek <i>et al.</i> (1998)
198	134 ± 5 ^a	41 ± 1 ^a	16 ± 1 ^a	15 ± 2 ^a	Mediterranean (Corsican coast)	Frodello <i>et al.</i> (2000)

Comparación con delfines de otras regiones

La tabla 3 compara las concentraciones de mercurio total en el delfín común de la costa portuguesa en dos periodos (1995–1998 y 1998–2003) con las encontradas en la misma especie de la costa Atlántica francesa y costa de Córcega. De forma general, los valores observados en los especímenes encontrados en la costa portuguesa entre 1995 y 2003 son análogos. Solamente el hígado y los riñones de cuatro especímenes reportados por Zhou *et al.* (2001) presentaron concentraciones más elevadas. Las diferencias no pueden ser atribuidas a la longitud o edad una vez que los especímenes analizados de las dos décadas están dentro del mismo intervalo de longitud (1–2.4 m). Las concentraciones de mercurio en los delfines de la costa portuguesa son un orden de magnitud inferiores a las encontradas en el delfín común de la costa Atlántica francesa y la costa de Córcega. Tales diferencias se observan en todos los tejidos comparados. Suponiendo que los procesos bioquímicos descritos para la desmetilación, acumulación y transporte de mercurio no difieren significativamente con las condiciones ambientales en cada área, la menor acumulación en los delfines de la costa portuguesa puede ser indicativa de una menor disponibilidad de mercurio en esta región.

Sin duda, los delfines comunes de la costa del Mediterráneo presentan niveles superiores a los de la costa portuguesa. Esta diferencia parece indicar que a pesar de que los procesos bioquímicos del mercurio (desmetilación, acumulación y transporte) son similares en los delfines comunes, dependiendo la acumulación en los tejidos de la alimentación y del ambiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Marisa Ferreira por haber reunido las muestras. Este trabajo fue financiado por el Ministerio de la Ciencia y Educación Superior Portugués a través del programa MACAC, MLEM12/2000.

Traducido al español por Hilda de Pablo y Joana Raimundo.

Referencias

- André JM, Ribeyre F, Boudou A. 1990. Mercury contamination levels and distribution in tissues and organs of delphinids (*Stenella attenuata*) from the eastern tropical Pacific, in relation to biological and ecological factors. *Mar. Environ. Res.* 30: 43–72.
- Augier H, Park WK, Ronneau C. 1993. Mercury contamination of the striped dolphin *Stenella coeruleoalba* Meyen from the French Mediterranean coasts. *Mar. Pollut. Bull.* 26: 306–311.
- Cardellicchio N, Giandomenico S, Ragone P, Di Leo A. 2000. Tissue distribution of metals in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from the Apulian coasts, southern Italy. *Mar. Environ. Res.* 49: 55–66.
- Cardellicchio N, Decataldo A, Leo AD, Misino A. 2002. Accumulation and tissue distribution of mercury and selenium in Atlantic and Corsican coasts. Such large differences were found for all the tissues compared. Assuming that biochemical processes related to demethylation, storage and transport of Hg do not differ substantially with the environmental conditions in each area, the lower accumulation in dolphins from the Portuguese coast may be indicative of the low availability of Hg in this region.
- Clearly, the common dolphins from the Mediterranean coast presented higher levels than those from the Portuguese coast. This seems to indicate that although the biochemical processes of Hg (demethylation, storage and transport) are similar in common dolphins, the accumulation in tissues is diet- and environment-dependent.
- Acknowledgements**
- The authors thank Marisa Ferreira for gathering the samples used. This work was funded by the Portuguese Ministry of Science and Higher Education through the restructuring program MACAC, MLEM12/2000.
-
- striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from the Mediterranean Sea (southern Italy). *Environ. Pollut.* 116: 265–271.
- Cardellicchio N, Decataldo A, Leo AD. 2004. Mercury accumulation in organs of striped dolphins from the Mediterranean Sea, southern Italy. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Ljubljana, 51: 891–895.
- Caurant F, Navarro M, Amiard JC. 1996. Mercury in pilot whales: Possible limits to the detoxification process. *Sci. Total Environ.* 186: 95–104.
- Decataldo A, Di Leo A, Giandomenico S, Cardellicchio N. 2004. Association of metals (mercury, cadmium and zinc) with metallothionein-like proteins in storage organs of stranded dolphins from the Mediterranean Sea (southern Italy). *J. Environ. Monit.* 6: 361–367.
- Endo T, Haraguchi K, Sakata M. 2002. Mercury and selenium concentrations in the internal organs of toothed whales and dolphins marketed for human consumption in Japan. *Sci. Total Environ.* 300: 15–22.
- Frodello JP, Roméo M, Viale D. 2000. Distribution of mercury in the organs and tissues of five toothed-whale species of the Mediterranean. *Environ. Pollut.* 108: 447–452.
- Holsbeek L, Siebert U, Joiris CR. 1998. Heavy metals in dolphins stranded on the French Atlantic coast. *Sci. Total Environ.* 217: 241–249.
- Honda K, Tatsukawa R, Itano K, Miyazaki N, Fujiyama T. 1983. Heavy metals concentrations in muscle, liver and kidney tissues of striped dolphin *Stenella coeruleoalba* and their variations with body length, weight, age and sex. *Agric. Biol. Chem.* 47: 1219–1228.
- Ikemoto T, Kunito T, Tanaka H, Baba N, Miyazaki N, Tanabe S. 2004. Detoxification mechanism of heavy metals in marine mammals and seabirds: Interaction of selenium with mercury, silver, copper, zinc and cadmium in liver. *Environ. Contam. Toxicol.* 47: 402–413.
- Jackson TA. 1998. Mercury in aquatic ecosystems. In: Langstron WJ, Bebianno MJ (eds.), *Metal Metabolism in Aquatic Environment*, Chapman & Hall, UK, pp. 77–138.

- Kunito T, Nakamura S, Ikemoto T, Anan Y, Kubota R, Tanabe S, Rosas FCW, Fillmann G, Readman JW. 2004. Concentration and subcellular distribution of trace elements in liver of small cetaceans incidentally caught along the Brazilian coast. *Mar. Pollut. Bull.* 49: 574–587.
- Law RJ, Jones BR, Baker JR, Kennedy S, Milne R, Morris RJ. 1992. Trace metals in the livers of marine mammals from the Welsh coast and the Irish Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 24: 296–304.
- Mason RP, Benoit JM. 2003. Organomercury compounds in the environment. In: Craig P (ed.), *Organometallic Compounds in the Environment*, pp. 57–99.
- Meng-Hsien Chen, Chieh-Chih Shih, Chiu Long Chou, Lien-Siang Chou. 2002. Mercury, organic-mercury and selenium in small cetaceans in Taiwanese waters. *Mar. Pollut. Bull.* 45: 237–245.
- Nigro M, Leonzio C. 1996. Intracellular storage of mercury and selenium in different marine vertebrates. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 135: 137–143.
- Palmisano F, Cardellicchio N, Zambonin PG. 1995. Speciation of mercury in dolphin liver: A two-stage mechanism for the demethylation accumulation process and role of selenium. *Mar. Environ. Res.* 40: 109–121.
- Pinho AP, Guimarães JRD, Martins AS, Costa PAS, Olavo G, Valentin J. 2002. Total mercury in muscle tissue of five shark species from Brazilian offshore waters: Effects of feeding habit, sex and length. *Environ. Res. Section A*, 89: 250–258.
- Ruelas-Inzunza JR, Horvat M, Pérez-Cortés H, Páez-Osuna F. 2003. Methylmercury and total mercury distribution in tissues of gray whales (*Eschrichtius robustus*) and spinner dolphins (*Stenella longirostris*) stranded along the lower Gulf of California, Mexico. *Cienc. Mar.* 29: 1–8.
- Scerbo R, Barghigiani C. 1998. Organic mercury determination in fish samples using an automatic mercury analyser. *Environ. Technol.* 19: 339–342.
- Sequeira M, Inácio A, Silva MA. 1997. Cetacean strandings in Portugal: 1993–95. *Eur. Res. Cetaceans* 10: 136–140.
- Storelli MM, Marcotrigiano GO. 2002. Mercury speciation and relationship between mercury and selenium in liver of *Galeus melastomus* from the Mediterranean Sea. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 69: 516–522.
- Storelli MM, Giacomini-Stuffler R, Marcotrigiano GO. 2002. Total and methylmercury residues in cartilaginous fish from Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 44: 1354–1358.
- Thomson DR. 1990. Metal levels in marine vertebrates. In: Furness RW, Rainbow PS (eds.), *Heavy Metals in the Marine Environment*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 143–182.
- Wagemann R, Muir DCG. 1984. Concentrations of heavy metals and organochlorines in marine mammals of northern waters: Overview and evaluation. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* 1279: 97.
- Zhou JL, Salvador SM, Liu YP, Sequeira M. 2001. Heavy metals in the tissues of common dolphins (*Delphinus delphis*) stranded on the Portuguese coast. *Sci. Total Environ.* 273: 61–76.

*Recibido en mayo de 2005;
aceptado en enero de 2006.*