



Facultade de Veterinaria

Traballo de
Fin de Grao

Biomonitorización da
acumulación de metais
tóxicos e esenciais en troitas
(*Salmo trutta*) do lago
artificial de As Pontes de
García Rodríguez

Cathaysa Veiras Ramos

Grao en Veterinaria

Ano 2024

Modalidade do Traballo: Experimental

Licenza

Biomonitorización da acumulación de metais tóxicos e esenciais en troitas (*Salmo trutta*) do lago artificial de As Pontes de García Rodríguez © 2024 by Cathaysa Veiras Ramos is licensed under Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International. To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



Resumo

Este estudo investiga a acumulación de elementos tóxicos e esenciais en troitas no lago situado dentro da antiga mina de lignito de As Pontes de García Rodríguez (noroeste do Estado español), comparando os resultados con exemplares de augas de tramos anteriores do río Eume e dunha piscifactoría local. Tomáronse mostras de fígado e músculo de exemplares do lago (n=16), do río (n=14) e da piscifactoría (n=10) capturados entre marzo e abril de 2022 para posteriormente ser tratadas por dixestión aceda e analizadas mediante ICP-MS. A actividade mineira en As Pontes tivo un impacto significativo no ecosistema acuático. No fígado dos peixes do lago observáronse niveis significativamente superiores de Cd, Ni, Co e Cu, probabelmente debido á auga de escorrentía das entulleiras. Do mesmo xeito, observáronse maiores niveis de Al, Pb e Hg nas troitas do río, asociados á combustión de carbón na central térmica. A pesar destas variacións, as concentracións de elementos tóxicos e esenciais tanto no lago mineiro como no río seguen sendo baixas, cumprindo con todas as normas de calidade da auga e non supoñendo así ningunha ameaza inmediata para a vida acuática. As concentracións destes metais nos tecidos musculares dos peixes salvaxes, aínda que superiores ás dos peixes de piscifactoría, atopábanse dentro dos límites da UE. Estes resultados poñen de manifesto a eficacia dos peixes como indicadores da exposición ambiental e subliñan a necesidade de seguir a vixiar o lago do pozo mineiro para avaliar o impacto a longo prazo das actividades mineiras na saúde acuática. O fígado resulta especialmente valioso nestas avaliacións, xa que proporciona un reflexo preciso da exposición aos metais e serve como órgano crucial para avaliar a contaminación ambiental e a saúde do ecosistema.

Palabras clave: elementos tóxicos e traza, troita, lago de As Pontes, río Eume, mina de lignito.

Resumen

Este estudio investiga la acumulación de elementos tóxicos y esenciales en truchas del lago situado dentro de la antigua mina de lignito de As Pontes de García Rodríguez (noroeste del Estado español), comparando los resultados con ejemplares de aguas de tramos anteriores del río Eume y de una piscifactoría local. Se tomaron muestras de hígado y músculo de ejemplares del lago (n=16), el río (n=14) y la piscifactoría (n=10) capturados entre marzo y abril de 2022 para posteriormente ser tratadas por digestión ácida y analizadas mediante ICP-MS. La actividad minera en As Pontes tuvo un impacto significativo en el ecosistema acuático. En el hígado de los peces del lago se observaron niveles significativamente más altos de Cd, Ni, Co y Cu, probablemente debido al agua de escorrentía de la escombrera. Del mismo modo, se observaron mayores niveles de Al, Pb y Hg en las truchas del río, asociados a la combustión de carbón en la central térmica. A pesar de estas variaciones, las concentraciones de elementos tóxicos y esenciales tanto en el lago minero como en el río siguen siendo bajas, cumpliendo con todas las normas de calidad del agua, no suponiendo así ninguna amenaza inmediata para la vida acuática. Las concentraciones de estos metales en los tejidos musculares de los peces salvajes, aunque superiores a las de los peces de piscifactoría, estaban dentro de los límites de la UE. Estos resultados ponen de manifiesto la eficacia de los peces como indicadores de la exposición ambiental y subrayan la necesidad de seguir vigilando el lago del pozo para evaluar el impacto a largo plazo de las actividades mineras en la salud acuática. El hígado resulta especialmente valioso en estas evaluaciones, ya que proporciona un reflejo preciso de la exposición a los metales y sirve como órgano crucial para evaluar la contaminación ambiental y la salud del ecosistema.

Palabras clave: elementos tóxicos y traza, trucha, lago de As Pontes, río Eume, mina de lignito.

Abstract

This study investigates the accumulation of toxic and essential elements in trout from a pit lake situated within the old lignite mine of As Pontes de García Rodríguez (NW Spain), comparing findings with specimens from upstream of the Eume River and a local fish farm. Liver and muscle samples from lake (n=16), river (n=14), and fish farm (n=10) specimens captured during March-April 2022 were acid digested and analyzed via ICP-MS. Mining activities in As Pontes were found to significantly impact the aquatic ecosystem. Significantly higher levels of Cd, Ni, Co, and Cu were notably present in the liver of lake fish, likely due to runoff from the spoil heap. Similarly, increased levels of Al, Pb, and Hg were observed in river trout, associated with coal combustion at the thermal power plant. Despite these variations, water quality standards for toxic and essential elements in both the pit lake and river remain low, posing no immediate threat to aquatic life. Muscle tissue concentrations of these metals in wild fish, although higher than in farmed fish, were within EU limits. These findings underscore the efficacy of fish as indicators of environmental exposure and emphasize the ongoing need for monitoring the pit lake to assess long-term impacts of mining activities on aquatic health. The liver proves particularly valuable in these assessments, providing a precise reflection of metal exposure and serving as a crucial organ for evaluating environmental contamination and ecosystem health.

Key words: toxic and trace elements, trout, pit lake As Pontes, Eume River, lignite mine.

Índice

Introducción	2
Material e métodos	7
<i>Recollida de mostras</i>	7
<i>Procedementos analíticos</i>	9
<i>Análises estatísticas e quimiométricas</i>	11
Resultados	13
Discusión	22
Anexos	37

Abreviaturas

µg: microgramo

AC: *Hierarchical Cluster Analysis*

ADEAC: Asociación de Educación Ambiental y del Consumidor

Al: aluminio

APC: *Principal Component Analysis*

As: arsénico

Cd: cadmio

cm: centímetro

Co: cobalto

Cr: cromo

Cu: cobre

ENDESA: Empresa Nacional de Electricidad S.A.

Fe: ferro

g: gramo

H₂O: agua

Hg: mercurio

HNO₃: ácido nítrico

ICP-MS: Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente

L: litro

ml: mililitro

Mn: manganeso

Mo: molibdeno

Ni: níquel

°C: grados centígrados

p.e.: por ejemplo

Pb: plomo

r: coeficiente de correlación de Pearson

S: azufre

Se: selenio

W: vatio

Zn: cinc

Introdución

A minaría a ceo aberto é unhas das actividades antropoxénicas que máis polémica xera nas sociedades debido ao seu gran impacto medioambiental sobre os ecosistemas, conlevando xeralmente á contaminación do chan, a perda de biodiversidade e a degradación ambiental, así como polos impactos sociais e económicos que xera nas comunidades locais, incluíndo conflitos cos outros usos da terra ou coa perda do patrimonio cultural (Gillespie & Bennett, 2012).

Unha vez rematada a actividade mineira, é común que estes ocos ou fosas sexan transformados en lagos artificiais, sen embargo, a auga deste tipo de lagos pode estar contaminada con elevadas concentracións de metais pesados e/ou drenaxe acedo procedente da mina. Como resultado, os lagos mineiros tenden a ter unha actividade biolóxica limitada, podendo existir riscos de toxicidade tanto para a fauna como para as comunidades humanas locais (McCullough & Lund, 2006). É por isto que a creación de lagos nos pozos das minas, aínda sendo unha práctica común, é obxecto de controversia, tanto pola súa idoneidade para os peixes como para a calidade da auga con respecto aos posíbeis tóxicos (Miller et al., 2013).

O uso deste tipo de lagos como estratexia de reclamo require que estes sexan un compoñente estábel e integrado da paisaxe, non posuíndo ningún tipo de riscos para a saúde dos humanos ou da fauna silvestre e sendo capaces de soportar comunidades autosuficientes de algas, invertebrados, peixes e demais fauna (Miller et al., 2013). Por este motivo, neste tipo de proxectos é moi importante levar a cabo estudos de monitorización ambiental para comprobar que a actividade mineira previa non ten un impacto significativo sobre os ecosistemas e, no caso de detectar algún, buscar medidas de remediación.

Na biomonitorización destes plans, goza de especial relevancia a acumulación de metais tóxicos como mercurio (Hg), cadmio (Cd), chumbo (Pb) e arsénico (As) sobre as poboacións que habitan este tipo de contornas recuperadas (Balali-Mood et al., 2021), presentando estes elementos importantes efectos nocivos directos sobre os sistemas biolóxicos. Así mesmo, tamén é frecuente a acumulación nos organismos de concentracións elevadas de certos elementos esenciais como ferro (Fe), cobre (Cu) ou cinc (Zn), responsábeis de numerosas interaccións a nivel orgánico (Mazej et al., 2010). Consecuentemente, os peixes farán as veces de organismos sentinela para a biomonitorización deste tipo de contornas acuáticas (Camizuli et al., 2014).

O lago de As Pontes [**Figura 1**], situado na localidade de As Pontes de García Rodríguez (A Coruña), é o maior lago artificial do Estado español e creouse a raíz dos traballos de recuperación e rexeneración da mina a ceo aberto que ocupaba o seu lugar e da que se extraía lignito para abastecer a central térmica da mesma localidade. O lago ten un volume de 547 hectómetros cúbicos, unha profundidade máxima de 205 metros e un perímetro de 17,8 quilómetros.



Figura 1. Vista aérea do lago de As Pontes (2014). Fonte: Augas de Galicia.

O proxecto de restauración medioambiental foi levado a cabo pola empresa propietaria do xacemento carbonífero, a Empresa Nacional de Electricidad S.A. (ENDESA) en 2008. O oco mineiro encheuse por gravidade coa auga de esorrentía e a auga procedente do río Eume, completándose esta operación en 2012 [**Figuras 2 e 3**]. Este proceso veuse favorecido pola baixa permeabilidade dos materiais que conformaban a explotación, confinando a auga no propio oco mineiro e impedindo a súa infiltración nos acuíferos circundantes. Para a enchedura do oco, a cunca mineira foi primeiramente selada con materiais arxilosos, evitando así o contacto entre a auga cos materiais do xacemento susceptibles de xerar acidez. Paralelamente, tanto as entulleiras (zonas onde se acumulaban os materiais de refugallo estériles da explotación carbonífera como cinzas ou materiais arxilosos) interiores como exteriores, foron cubertas con terra vexetal, fertilizadas e sementadas con vexetación autóctona (Aréchaga et al., 2011).



Figuras 2 e 3. Arriba, o lago en marzo de 2008 cunha profundidade de 21 m e, abaixo, o lago en setembro do 2011 cunha profundidade de 201 m (ENDESA, 2024).

A minimización do impacto negativo destes proxectos pasa por establecer unha serie de medidas enfocadas á restauración ambiental das zonas afectadas pola mina unha vez que esta cese a súa actividade. Así, para que a minaría poda contribuír dun xeito adecuado á sustentabilidade das comunidades afectadas, é de importancia crítica que os plans para o peche do xacemento comencen o antes posíbel, preferibelmente antes de que comencen os traballos de extracción (Otchere et al., 2004). Neste sentido, o primeiro programa de restauración que recolleu a rehabilitación do espazo mineiro a través da construción dun lago foi presentado e aprobado polas administracións correspondentes xa no ano 1983: o “*Estudo de Impacto Ambiental de la Mina de Puentes de García Rodríguez (La Coruña)*”. Ademais, e de cara á execución dos demais obxectivos, no ano 1985 deseñouse o “*Plan de Operacións Mineras*”, perseguindo unha serie de propósitos que foron o eixo das operacións de restauración até o 2012 (Aréchaga et al., 2011).

No que atinxe ao uso da auga, no terceiro terzo do século XVIII, había na antiga provincia de Lugo 295 caneiros empregados para a pesca de especies fluviais (Abel Villela, 1997), actualmente a meirande parte deles, en desuso. Isto amosa como a relación das poboacións co uso da auga foi diminuíndo drasticamente dende o comezo do século XIX até os nosos días. Proxectos como o levado a cabo no lago de As Pontes teñen o potencial e os medios para producir un impacto positivo nas sociedades, estimulando o uso recreativo deste tipo de contornas e creando modelos de ocio onde volver a conectar ás poboacións co seu territorio, sendo para isto crucial valorar tanto a calidade da auga como dos produtos que se podan aproveitar a partir deste tipo de espazos e aportando así ás comunidades seguranza sobre os seus recursos. Con respecto a isto, hai que ter

en conta que na minería interveñen tanto factores naturais como antropoxénicos, polo que non só son motivos de preocupación os depósitos minerais nas áreas dedicadas á actividade mineira, senón tamén a dispersión de metais provocada pola propia explotación do xacemento (Camizuli et al., 2014). Por esta razón, neste estudo foron analizadas mostras tanto das troitas do lago como das que habitan o leito de tramos anteriores do río Eume.

Segundo esta tónica, algúns dos plans de restauración que se estiveron a levar a cabo na mina mentres esta estaba aínda en funcionamento, estiveron principalmente orientados á recuperación do chan naquelas zonas onde o lignito xa fora extraído así como nas entulleiras. De vital importancia nestas tarefas foi o respecto e comprensión das actividades tradicionais que alí se exercitaban [Figuras 4 e 5], así como o aproveitamento da materia vexetal que creceu sobre a entulleira exterior unha vez fertilizada e sementada.



Figuras 4 e 5. Primeiro corte de herba na entulleira (esquerda) e aproveitamentos dos pasteiros (dereita). Ano 1988 (ENDESA, 2024).

Estudos elaborados recentemente determinan que o lago de As Pontes atópase nunha boa condición ecolóxica (López-Rodríguez et al., 2016) e que a calidade físico-química da súa auga é adecuada para o desenvolvemento da vida natural e para realizar actividades de lecer, incluído o baño. Ademais, a praia que alí se atopa posúe actualmente o distintivo de “Bandeira Azul”, galardón outorgado pola Asociación de Educación Ambiental y del Consumidor (ADEAC) e que ten en conta requisitos como a calidade da auga, a realización de proxectos de educación ambiental na área, a accesibilidade da zona, etc.

Segundo os datos publicados por ENDESA, os procesos de colonización do lago por parte da flora e da fauna autóctonas desenvolvéronse naturalmente, estando presentes actualmente no lago tres especies de peixes: troita (*Salmon trutta*), boga (*Boops boops*) e espiñoso (*Gasterosteus aculeatus*) (ENDESA, 2024). Actualmente, o lago recibe auga dos ríos Illade, Meidelo, Peleteiro e Maciñeira, así como dos regatos Uz e Chao, a auga de esorrentía da entulleira e a auga procedente das precipitacións (Aréchaga et al., 2011).

Obxectivos

Aínda que as condicións da auga, como foi demostrado, son excelentes para o seu uso recreativo, non hai actualmente datos sobre a acumulación de metais tóxicos ou esenciais nos peixes que habitan esta contorna, sendo esta información esencial tanto para a biomonitorización do proxecto como para estender as funcións do lago de cara á pesca deportiva ou á instalación de actividades piscícolas.

O obxectivo principal deste estudo e tendo en conta todo o anteriormente exposto, é o de analizar os perfís de acumulación dos metais tóxicos e esenciais nas troitas capturadas no lago de As Pontes e comparalos cos de individuos recollidos en tramos anteriores do leito do río Eume. Adicionalmente, inclúense no estudo espécimes dunha piscifactoría para realizar análises comparativos complementarios.

Material e métodos

Recollida de mostras

Para levar a cabo o estudo capturáronse 16 individuos de troita común (*Salmo trutta*) no lago artificial de As Pontes, entre xaneiro e febreiro de 2022, e 14 individuos da mesma especie nos tramos anteriores do río Eume, na zona de Muras, entre marzo e abril de 2022, tal e como se describe na [Figura 6].

No momento da recollida das mostras, a actividade pesqueira non estaba permitida, polo que se solicitou unha autorización á Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Vivenda da Xunta de Galicia, seguindo o procedemento de autorizacións especiais de pesca fluvial para a captura de especies piscícolas e invertebrados. Para recrear as condicións da pesca deportiva no lago, os peixes foron capturados dende a beira do mesmo ou ben utilizando un “tubo flotante” e empregando métodos de pesca baseados no uso de aparellos lixeiros e técnicas de *spinning* con reclamos artificiais.

Tras a captura dos animais, medíronse, no mesmo lugar onde foi realizada a mostraxe, o peso e a lonxitude estándar de cada troita, empregando unha balanza dixital (Smart Weigh GEM20) e unha cinta métrica, respectivamente. O tamaño medio dos individuos capturados no lago (lonxitude 41 ± 10 centímetros (cm); peso 837 ± 606 gramos (g)) foi superior aos do río (lonxitude 27 ± 5 cm; peso 234 ± 101 g). Posteriormente, as capturas mantivéronse en condicións de refrixeración e transportáronse inmediatamente ao laboratorio do Grupo de Investigación IMedA, na Facultade de Veterinaria de Lugo da Universidade de Santiago de Compostela.

Unha vez no laboratorio, todos os espécimes foron sometidos a un exame macroscópico detallado na procura de lesións, atopándose todos aparentemente sans. O estudo dos otólitos (estruturas calcarias que se forman nos pavillóns auriculares de algúns peixes e que funcionan a modo de bandas de crecemento, dándonos unha idea da idade dos espécimes) da troita de maior tamaño capturada (lonxitude 60 cm; peso 2378 g) indicou que se trataba dun individuo de 5 anos de idade. Tras a disección, procedeuse coa maior brevidade posíbel á toma de mostras de tecidos (músculo e fígado) para a súa análise química, coa fin de evitar o deterioro ou contaminación das mesmas. As mostras de músculo foron extraídas mediante incisións lonxitudinais ao longo da liña lateral do peixe, unha vez eliminadas as espiñas e a pel. Finalmente, tres submostras de fígado e músculo (1-5 g) de cada un dos peixes capturados foron preservadas en viais de polietileno a 20°C até o momento da súa análise.

Obtivéronse ademais no mesmo período, mostras de 10 espécimes de troita arco iris (*Oncorhynchus mykiss*) dunha piscifactoría localizada no río Anllóns, Carballo [Figura 6]. Estes peixes foron sacrificados de acordo ao protocolo da granxa, baseado no estrés térmico mediante frío e calor. Do mesmo xeito que no caso das capturas, as troitas foron medidas (lonxitude 29 ± 5

cm), pesadas (peso 369 ± 198 g) e inmediata e correctamente transportadas ao laboratorio, onde se someteron ao mesmo protocolo de preparación de mostras anteriormente mencionado.

Adicionalmente, recolléronse mostras de auga nas mesmas localizacións nas que se realizaron as capturas ($n=3$) así como na piscifactoría ($n=3$), onde tamén se recolleron mostras do penso ($n=3$) empregado na alimentación das troitas.

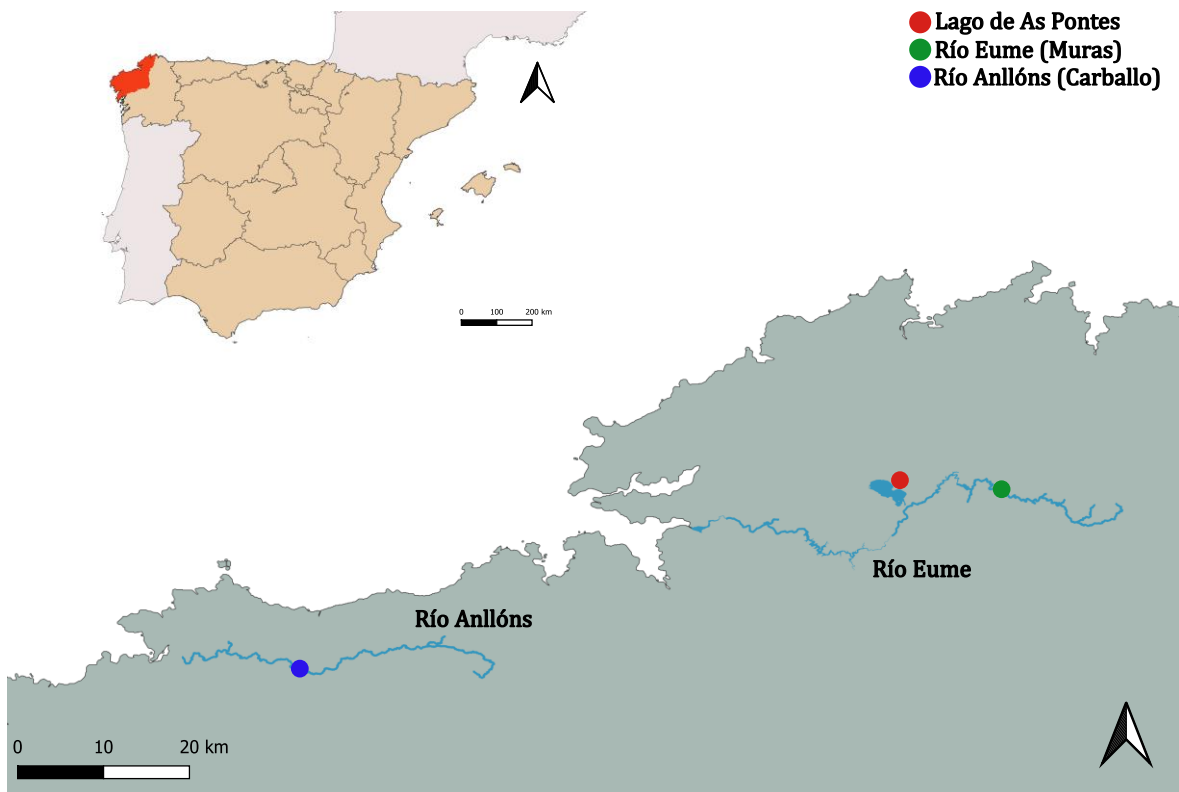


Figura 6. Mapa do norte da provincia de A Coruña destacando o río Eume e o río Anllóns e amosando as zonas onde se realizaron as mostraxes: leito do río Eume (Muras ●), piscifactoría (Carballo ●) e lago de As pontes (●). Fonte: elaboración propia con QGIS (QGIS.org, 2024).

Procedementos analíticos

Todas as análises foron realizadas na Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigación e ao Desenvolvemento Tecnolóxico (RIAIDT) da USC, laboratorio certificado de calidade ISO 9001:2015.

A preparación dos tecidos para a súa análise química levouse a cabo seguindo un protocolo de dixestión aceda con sistema de microondas (Milestone, Ultrawave) a 260°C, 1500 W e 40 bar durante 40 minutos. Para elo, pesáronse aproximadamente 0,3 g das mostras iniciais, ás que se lle engadiron 3 ml de HNO₃ 69% (Hiperpur, Panreac) e 2 ml de auga ultrapura. Unha vez dixeridas, estas mostras leváronse a un volume final de 50 ml con H₂O (auga ultrapura Mili-Q). Por outra banda, as mostras de auga filtráronse e acidificáronse con acedo nítrico ultrapuro até unha concentración final do 1% (v/v).

A determinación de 15 elementos tóxicos e esenciais (aluminio (Al), As, Cd, Hg, Pb, cobalto (Co), cromo (Cr), Cu, Fe, manganeso (Mn), molibdeno (Mo), níquel (Ni), xofre (S), selenio (Se) e Zn) a partir das mostras de músculo e fígado das troitas do río, do lago e da piscifactoría (unha vez dixeridas), realizouse mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). O equipo empregado foi un ICP-MS Agilent 7900 cun sistema de introdución de mostras formado por un nebulizador *Micromist glass low-flow*, unha cámara de spray de vidro de dobre paso cun sistema Peltier (2°C) e un facho de cuarzo.

Durante todo o estudo levouse a cabo un estrito programa de control de calidade analítica, incluíndo brancos e un material de referencia certificado (proteína de peixe DORM-3). Os patróns de calibración preparáronse a partir dun patrón comercial (Merck), e os resultados obtidos quedan resumidos na **Táboa 1**.

Os límites de detección, calculados como tres veces a desviación estándar dos brancos, foron suficientemente baixos como para permitir a cuantificación dos elementos tóxicos e esenciais analizados na maior parte das mostras; a única excepción foron as concentracións de Cd e Pb no tecido muscular, onde unicamente un 7 e 22% das mostras presentaron niveis de residuos detectábeis. Os niveis de elementos tóxicos e esenciais cuantificados no material de referencia foron moi similares ao valores certificados, o que confirma a precisión e exactitude do método analítico empregado.

Táboa 1. Programa de calidade analítica expresado como media \pm desviación estándar usado na determinación de elementos traza deste estudo.

DORM-3			
Elemento	Límite de detección ($\mu\text{g/L}$)	Niveis analizados (mg/Kg)	Niveis certificados* (mg/Kg)
Al	0,8	$1,62 \pm 0,23$	---
As	0,3	$6,47 \pm 0,48$	$6,88 \pm 0,30$
Cd	0,2	$0,286 \pm 0,021$	$0,290 \pm 0,020$
Cr	0,3	$1,54 \pm 0,51$	$1,89 \pm 0,17$
Ni	0,2	$1,47 \pm 0,35$	$1,28 \pm 0,24$
Hg	0,1	$0,358 \pm 0,074$	$0,382 \pm 0,060$
Pb	0,1	$0,347 \pm 0,066$	$0,395 \pm 0,050$
Co	0,2	$0,200 \pm 0,014$	---
Cu	3,3	$15,0 \pm 1,3$	$15,5 \pm 0,63$
Fe	8	325 ± 41	347 ± 20
Mn	1,1	$3,06 \pm 0,38$	(4,6)
Mo	1,1	$0,651 \pm 0,014$	---
S	1,2	11156 ± 2045	---
Se	0,9	$3,81 \pm 0,33$	(3,3)
Zn	7	$48,8 \pm 1,8$	$51,3 \pm 3,1$

* *En paréntese aparecen os valores soamente informativos.*

Análises estatísticas e quimiométricas

De cara ao estudo dos resultados, realizáronse diferentes análises para poder avaliar e interpretar as diferenzas estatísticas nas concentracións dos metais entre os tres grupos de estudo diferentes: troitas do lago de As Pontes, do río Eume e da piscifactoría. Para isto, empregouse unha análise de varianza ANOVA coa fin de examinar as diferenzas entre os grupos e determinar se os resultados eran ou non significativos. Nesta análise, tívose en conta o tipo de hábitat (lago, río ou piscifactoría) como factor principal, e a lonxitude dos peixes como covariábel, considerando así as posíbeis variacións relacionadas co tamaño. Por último, utilizouse unha proba post-hoc de Tukey, tendo esta como obxectivo interpretar os datos experimentais unha vez realizado o estudo, identificando así as diferenzas significativas entre grupos específicos (en todos os caos, foi empregado un nivel de significación do 0,05).

Para estudar a estrutura latente do conxunto de datos compostos polas concentracións dos quince elementos nas trinta mostras de troita ($X_{30 \times 15}$), aplicáronse técnicas de visualización quimiométricas multivariantes. Estas, permiten o tratamento de datos químicos e espectrais mediante métodos estatísticos e matemáticos, e as técnicas empregadas foron a análise de compoñentes principais (de agora en diante ACP) e a análise clúster xerárquica (de agora en adiante AC).

A idea central da ACP é a de reducir a dimensionalidade dun conxunto de datos cun gran número de variábeis interrelacionadas (como é o caso), conservando ao mesmo tempo a maior parte posíbel da variación presentada dese mesmo conxunto (Jolliffe, 2002). Desta maneira, as variábeis correlacionadas son agrupadas en compoñentes principais (CP), describindo cada un destes un conxunto correlacionado do conxunto de datos anterior. Así, a ACP organiza os CP de xeito que expliquen secuencialmente a información en orde de magnitude e relevancia (Beattie & Esmonde-White, 2021). Con isto, redúcese a complexidade do conxunto de datos mentres se conserva a meirande parte da súa información orixinal.

Por outra banda, a AC é unha técnica utilizada para agrupar un conxunto de obxectos de xeito que os elementos dun mesmo grupo (ou clústers) sexan máis similares que aqueles doutro clúster diferente. É un método común na análise de datos para identificar patróns e estruturas dentro dun mesmo conxunto de datos (Kaufman & Rousseeuw, 2005). No caso que nos ocupa, a similitude entre as mostras foi calculada a partir da distancia euclidiana ao cadrado entre elas. Para establecer estes clústers e poder formar grupos compactos e homoxéneos, minimizando a varianza dentro de cada grupo, empregouse o método Ward (Everitt et al., 2011). Antes de poder levar a cabo tanto a ACP como a AC, empregouse unha técnica coñecida como “autoescalaxe”, baseada na estandarización dos datos mediante o escalaxe de cada variábel de xeito que teñan unha media de cero e unha desviación estándar de un, contribuíndo así cada unha delas

equitativamente á análise. Transformando os datos nunha escala común, a “autoescalaxe” mellora o rendemento dos métodos estatísticos multivariantes como a ACP e a AC, obtendo así resultados máis precisos e facilmente interpretábeis (Massart and Kaufman, 1983). Finalmente, realizáronse tests estatísticos con IBM SPSS para Windows v.21 (IBM Corporation, Armonk, NW, EEUU) e as técnicas quimiométricas (PCA e HCA) leváronse a cabo empregando o paquete de software Statgraphics Centurion XVIII v18.1.12 (Statgraphics Technologies, Inc., The Plains, VA, EEUU).

Resultados

A localización resultou ser un factor significativo para a maioría dos elementos (excepto o Cr), especialmente no fígado, aínda que a lonxitude tamén amosou unha influencia significativa sobre algúns elementos [Táboa 2].

Táboa 2. Resumo do modelo estatístico para avaliar a influencia da orixe (lago, río, piscifactoría) como factor principal e a lonxitude como covariábel sobre a acumulación dos elementos tóxicos e esenciais no fígado e músculo da troita. Efectos estatisticamente significativos a un nivel $P < 0.005$ (*), $P < 0.01$ (**) e $P < 0.001$ (***) ; -- non significativo.

	Fígado				Músculo			
	Orixe		Lonxitude		Orixe		Lonxitude	
Al	$F_{2,36}=13,31$	***	$F_{1,36}=1,139$	--	$F_{2,36}=4,535$	*	$F_{1,36}=0,596$	--
As	$F_{2,36}=81,54$	***	$F_{1,36}=0,901$	--	$F_{2,36}=144,6$	***	$F_{1,36}=0,049$	--
Cd	$F_{2,36}=10,79$	***	$F_{1,36}=5,418$	*	$F_{2,36}=0,709$	--	$F_{1,36}=0,001$	--
Cr	$F_{2,36}=0,480$	--	$F_{1,36}=0,374$	--	$F_{2,36}=0,018$	--	$F_{1,36}=3,451$	--
Ni	$F_{2,36}=10,38$	***	$F_{1,36}=0,000$	--	$F_{2,36}=13,00$	***	$F_{1,36}=3,636$	--
Hg	$F_{2,36}=11,16$	***	$F_{1,36}=2,834$	--	$F_{2,36}=13,07$	***	$F_{1,36}=3,086$	--
Pb	$F_{2,36}=16,24$	***	$F_{1,36}=0,147$	--	$F_{2,36}=1,315$	--	$F_{1,36}=0,956$	--
Co	$F_{2,36}=13,61$	***	$F_{1,36}=6,096$	*	$F_{2,36}=22,09$	***	$F_{1,36}=0,107$	--
Cu	$F_{2,36}=8,875$	***	$F_{1,36}=2,877$	--	$F_{2,36}=8,992$	***	$F_{1,36}=2,467$	--
Fe	$F_{2,36}=3,805$	*	$F_{1,36}=4,351$	*	$F_{2,36}=8,635$	***	$F_{1,36}=0,869$	--
Mn	$F_{2,36}=5,488$	**	$F_{1,36}=7,430$	**	$F_{2,36}=1,654$	--	$F_{1,36}=20,21$	***
Mo	$F_{2,36}=8,730$	***	$F_{1,36}=0,165$	--	$F_{2,36}=5,365$	**	$F_{1,36}=1,002$	--
S	$F_{2,36}=8,166$	***	$F_{1,36}=3,139$	--	$F_{2,36}=13,69$	***	$F_{1,36}=4,061$	--
Se	$F_{2,36}=3,761$	*	$F_{1,36}=3,647$	--	$F_{2,36}=69,16$	***	$F_{1,36}=3,175$	--
Zn	$F_{2,36}=8,398$	***	$F_{1,36}=0,213$	--	$F_{2,36}=5,557$	**	$F_{1,36}=15,82$	***

As concentracións de oligoelementos tóxicos (Al, As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni) e esenciais (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, S, Se, Zn) tanto no músculo e fígado de troita (expresadas en mg/kg de peso fresco), como na auga ($\mu\text{g/L}$), quedan representadas nas **Figuras 7 e 8**, respectivamente.

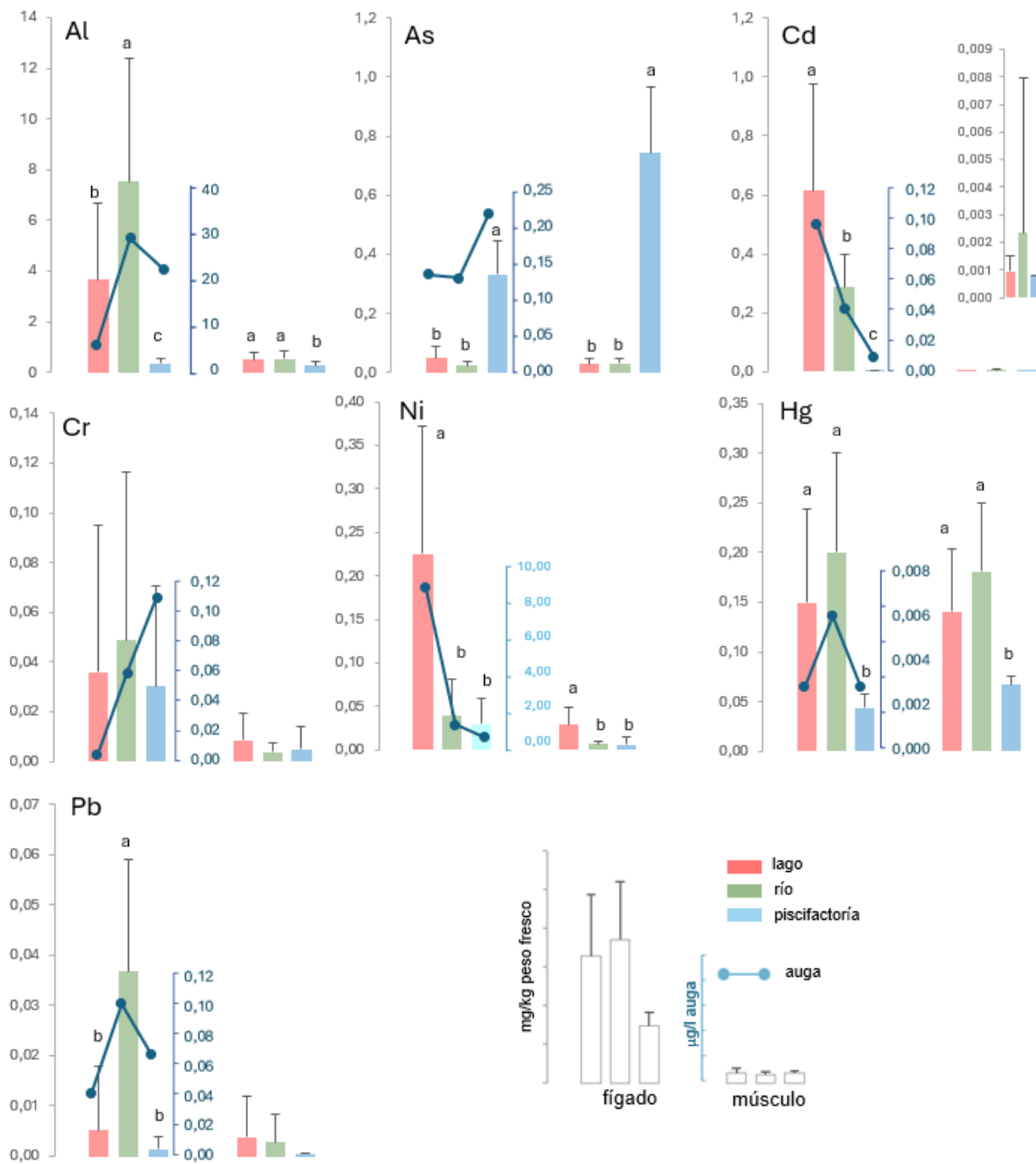


Figura 7. Concentracións de elementos tóxicos en fígado e músculo de troita (expresadas en mg/kg peso fresco) e auga (µg/L) do lago de As Pontes, o río Eume e a piscifactoría. As diferentes letras indican diferenzas estatisticamente significativas entre os grupos.

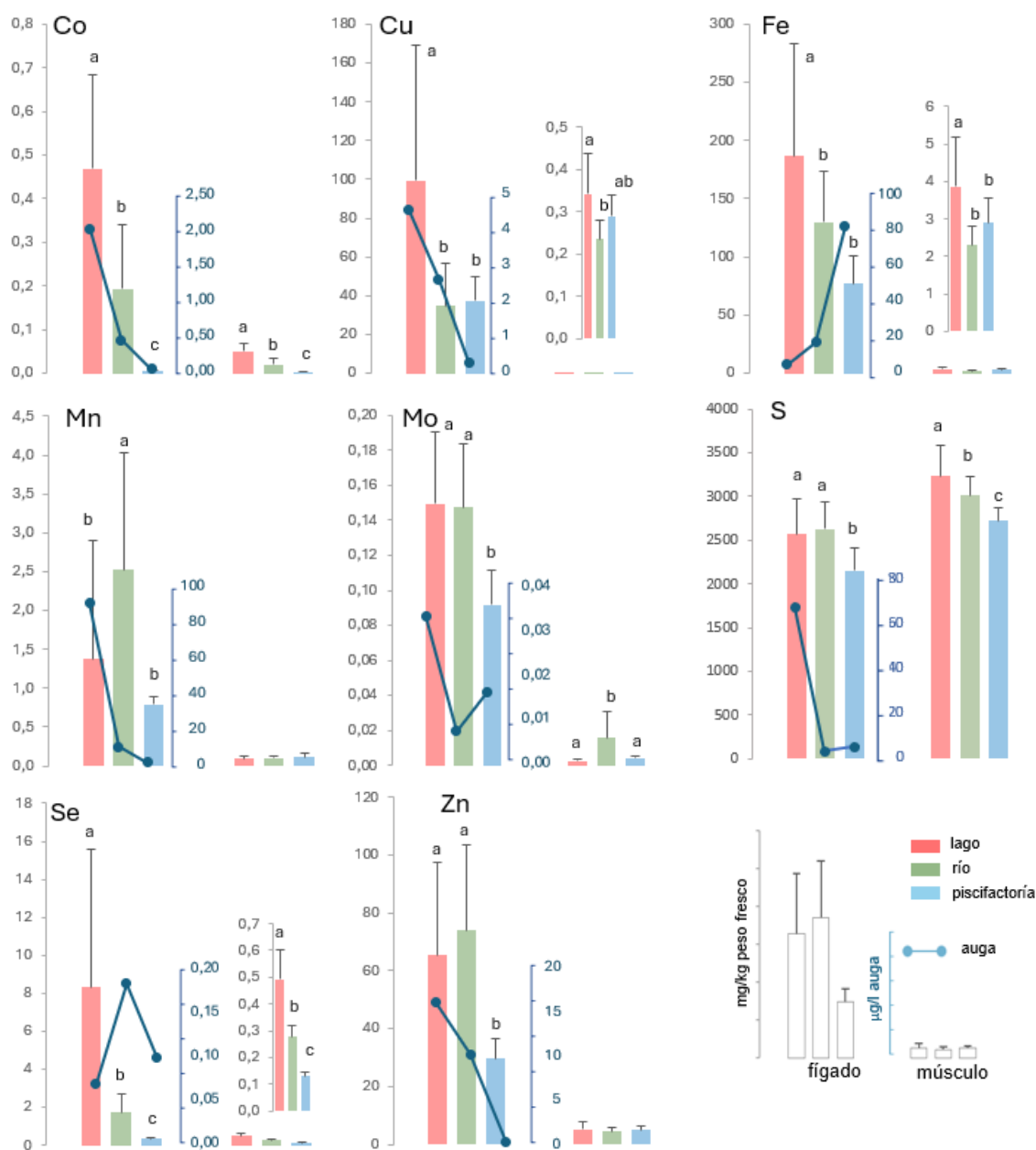


Figura 8. Concentracións de elementos esenciais en fígado e músculo de troita (expresadas en mg/kg peso fresco) e auga ($\mu\text{g/L}$ excepto para o S onde se expresan como sulfatos en mg/L) do lago de As Pontes, o río Eume e a piscifactoría. As diferentes letras indican diferenzas estatisticamente significativas entre os grupos.

No fígado, tal e como se anticipaba, as concentracións da maioría dos elementos tóxicos (excepto As e Hg) e esenciais (agás S) foron significativamente máis altas que no músculo. As diferenzas máis acusadas observáronse entre os espécimes recollidos no lago e no río fronte a aqueles procedentes da piscifactoría. Para a meirande parte dos elementos tóxicos (excepto o Cr), hai un patrón de acumulación similar entre a auga e os niveis residuais do fígado. Os niveis de Cd e Ni foron significativamente máis altos no lago, mentres as concentracións de Al, Pb e Hg foron maiores (só numericamente) naqueles peixes capturados no río. Os peixes da piscifactoría

mostraron niveis de As moito máis altos comparados con aqueles capturados no lago e no río, aínda que para o resto dos elementos, os niveis de residuos foron sempre máis baixos que nos outros dous grupos (sendo as diferenzas para o Ni e o Pb só numéricas).

Por outra banda, para os elementos esenciais, non se atoparon asociacións relevantes entre as concentracións dos elementos da auga e do fígado. Excepto polo Fe e o Se, as concentracións dos elementos esenciais foron máis altas na auga do lago, aínda que os peixes alí capturados só acumularon niveis significativamente altos de Cu e Co. Os niveis hepáticos de Mn nos peixes do lago foron máis baixos que aqueles dos peixes do río, e tanto os niveis de S como os de Mo foron similares en ambos grupos. De xeito similar aos elementos tóxicos, os espécimes provenientes da piscifactoría tiveron concentracións máis baixas de elementos esenciais que os dos demais grupos, especialmente, comparándoos con aqueles capturados no lago (para o caso do Mn, as diferenzas foron só numéricas).

No tecido muscular, o patrón de acumulación dos elementos tóxicos reflectiu de forma moi similar aquel observado no fígado, cunha estreita correlación entre ambos tecidos para a meirande dos elementos (p.e.: o coeficiente de correlación de Pearson para a concentración de As entre o fígado e o músculo foi de $r=0,90$ e, para o Hg, $r=0,92$). As únicas excepcións para os elementos tóxicos foron o Cd e o Pb, onde os residuos estaban por debaixo dos límites de detección na maioría das mostras. Para este tecido (o músculo), o Cr non foi significativamente diferente entre os peixes das tres localizacións.

Para os elementos esenciais, os niveis de Co, Cu, Fe, Se e S, foron máis elevados naqueles espécimes capturados no lago, aínda que só se atopou unha clara asociación co fígado no caso do Co ($r=0,87$) e do Ni ($r=0,75$). Para o Mn e o Zn, non houbo diferenzas entre os grupos, mentres que as concentracións de Mo foron máis altas soamente nas mostras do río.

A **Figura 9** ilustra os patróns de acumulación nos tecidos dos elementos tóxicos e traza relacionados coa lonxitude dos peixes para aqueles elementos onde este factor demostrou ser significativo [**Táboa 1**]. No fígado dos peixes capturados no lago e no río, observouse que as concentracións de Cd, Co e Fe aumentaban coa lonxitude, mentres que as concentracións de Mn diminuían, non observándose estas tendencias nos peixes da piscifactoría. Por outra banda, no tecido muscular, tanto as concentracións de Mn como as de Zn diminuíron coa lonxitude en todos os grupos

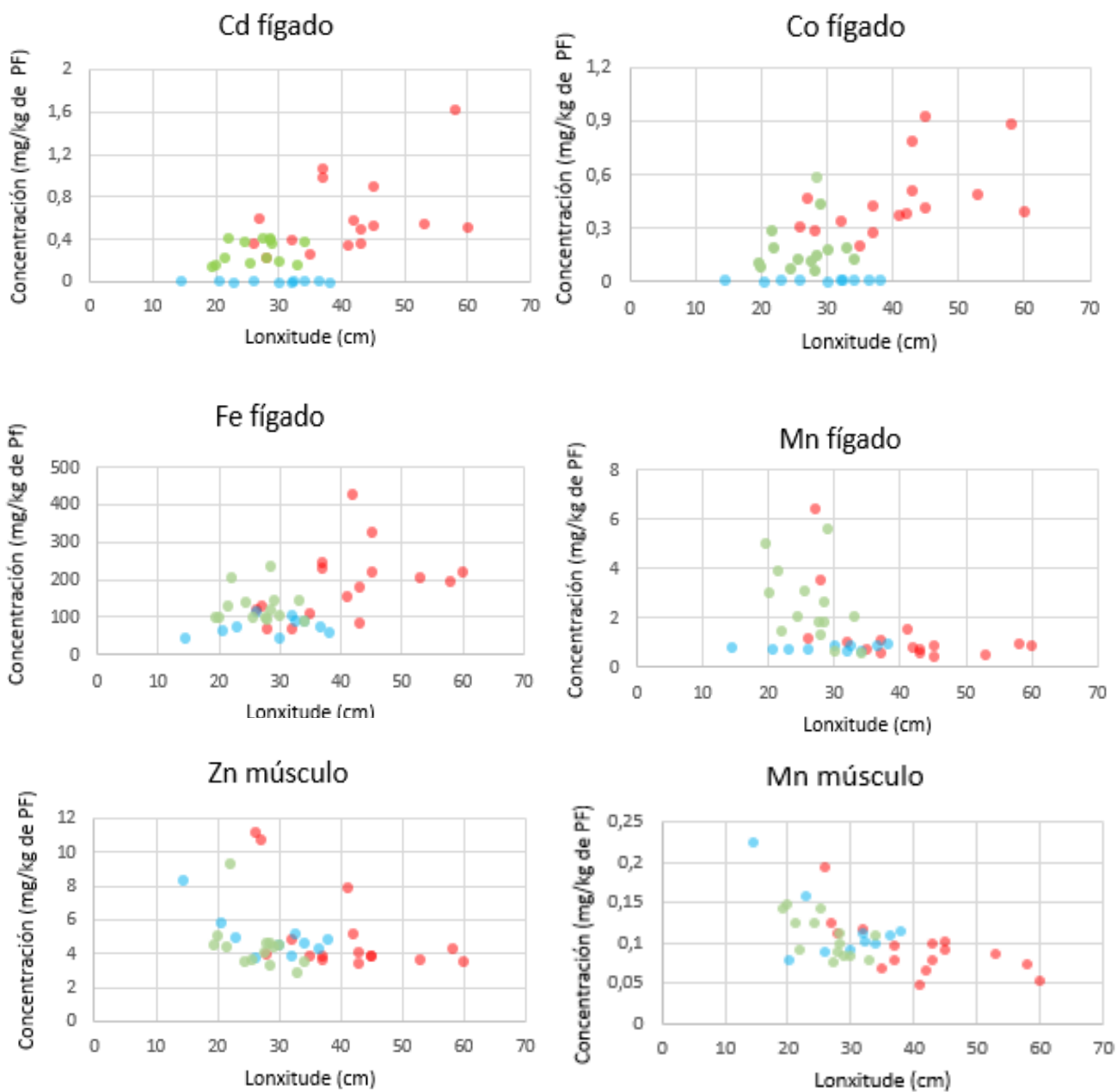


Figura 9. Gráficos de dispersión amosando o patrón de acumulación dos elementos traza e tóxicos en relación coa lonxitude das troitas capturadas no lago de As Pontes (●), o río Eume (●) e a piscifactoría (●). PF: Peso Fresco.

Unha vez aplicada a análise quimiométrica sobre os patróns de concentración dos elementos tóxicos e traza (levado a cabo empregando ACP e AC) obtivéronse interesantes resultados. Aplicouse a ACP aos quince metais determinados nos dous tecidos estudados. Nas **Figuras 10A e 10B** pódese observar o diagrama 3D-biplot das mostras e variábeis para o fígado e o músculo, respectivamente. Neste tipo de diagramas, somos capaces de apreciar en tres dimensións o xeito no que as variábeis se relacionan cos datos extraídos das mostras, visualizando e entendendo mellor a estrutura e as relacións nun mesmo gráfico. Os resultados foron similares para ambos tecidos, confirmando que a localización é unha variábel clave para o perfil elemental. As mostras da piscifactoría, o lago e o río representan distintos patróns de metais, constituíndo por exemplo as mostras da piscifactoría un grupo homoxéneo no espazo multidimensional das quince variábeis analizadas (Al, As, Cd, Hg, Pb, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, S, Se e Zn), claramente separado dos grupos de mostras do río e do lago [**Figuras 10A e 10B**]. Nestas figuras apréciase como a ACP revelou unha forte asociación do As coas mostras de peixes da piscifactoría, sendo esta asociación evidente para ambos tecidos, aínda que máis pronunciada no fígado [**10A**] que no músculo [**10B**]. Paralelamente, os grupos do lago e do río, aínda que diferentes, non están completamente separados, amosando un evidente solapamento entre eles (maior no músculo que no fígado). Este resultado foi corroborado mediante a AC, que representa os resultados nun tipo de diagrama denominado dendrograma (**Figuras 11A e 11B** para fígado e músculo, respectivamente). Como se pode observar, os resultados previamente analizados por ACP foron confirmados nesta análise por conglomerados, conformando as mostras de peixes de piscifactoría, un cluster homoxéneo e evidentemente separado con respecto ás mostras dos outros dous grupos. Este alto grado de similitude entre as mostras dos espécimes da piscifactoría pode ser explicado tendo en conta que as troitas deste grupo eran da mesma idade e foron criadas e alimentadas baixo as mesmas condicións, explicando así que estes dous últimos factores (idade e dieta) sexan máis relevantes para os resultados do lago e o río que para os da piscifactoría.

Para investigar máis a fondo a asociación entre as variábeis baseadas na localización, a AC foi aplicada a este conxunto de variábeis, centrándonos neste caso no tecido hepático, o cal nos aporta información máis interpretábel e clara que no caso do tecido muscular. Deste xeito, de aquí en adiante, discutiremos principalmente as concentracións de metais neste órgano, xa que os metais bioacumúlanse a miúdo no fígado e polo que, baixos niveis nese órgano, poden ser indicativo de baixos niveis no músculo (Otchere et al., 2004). Os dendrogramas obtidos a partir da AC en relación ao tecido hepático amósanse nas **Figuras 12A-C** e a súa análise demostra diferentes patróns de asociación en relación á localización.

No caso da piscifactoría [**Figura 12A**], a semellanza entre variábeis é maior que para os demais grupos, debido as estábeis condicións de este entorno en comparación co lago ou co río. Os resultados revelan unha asociación entre aqueles elementos esenciais que se atopan suplementados na dieta (Cu, Mn e Zn), aparecendo estes xuntos no mesmo clúster no lado dereito do dendrograma. Ademais, aparece tamén asociado a este conglomerado o Pb (elemento tóxico), indicando unha potencial relación do chumbo cos minerais aportados ás troitas na súa alimentación. Obsérvase tamén como aqueles elementos con eliminación renal (S, Se e Mo) aparecen relacionadas no mesmo clúster e, en relación aos elementos tóxicos, o Ni aparece moi próximo ao Cd e ao Cr, mentres que o Hg mais o As están relacionados noutro grupo.

Na figura relativa ao lago [**Figura 12B**], as distancias entre variábeis son moito máis altas en comparación ás outras figuras e podemos ver diversos conglomerados de elementos que chaman a atención. O primeiro clúster está conformado por moitos dos elementos que, como vimos anteriormente, se atopaban en concentracións altas soamente no lago (como Cd, Co, Cu, Ni e Se). Dentro deste grupo, cabe sinalar a corta distancia entre o Cu e o Se, debida posibelmente a un papel protector deste último elemento pola súa actividade antioxidante e a súa capacidade de modulación da actividade enzimática. Aparece tamén neste clúster o Mo preto do Cd. O primeiro, adoita a estar asociado coas alteracións renais e o segundo aparece elevado naqueles individuos expostos tamén a dano renal. O segundo conglomerado, que aparece no medio do dendrograma, inclúe a aqueles elementos (Al e Hg) cuxos niveis estaban elevados no río (exceptuando o Fe) e, finalmente, o terceiro clúster, situado na dereita, está formado por aqueles elementos que exhibían niveis similares tanto no río como no lago (As, Mn, S, Zn) xunto co Pb.

Por último, o dendrograma das mostras do río [**Figura 12C**], establece patróns moito menos claros que aqueles das localizacións previas. Pódese resaltar a asociación entre o Se e o Hg (debida a un posíbel mecanismo de desintoxicación), o S e o Mo (patrón de eliminación renal) e o Cr e o Ni.

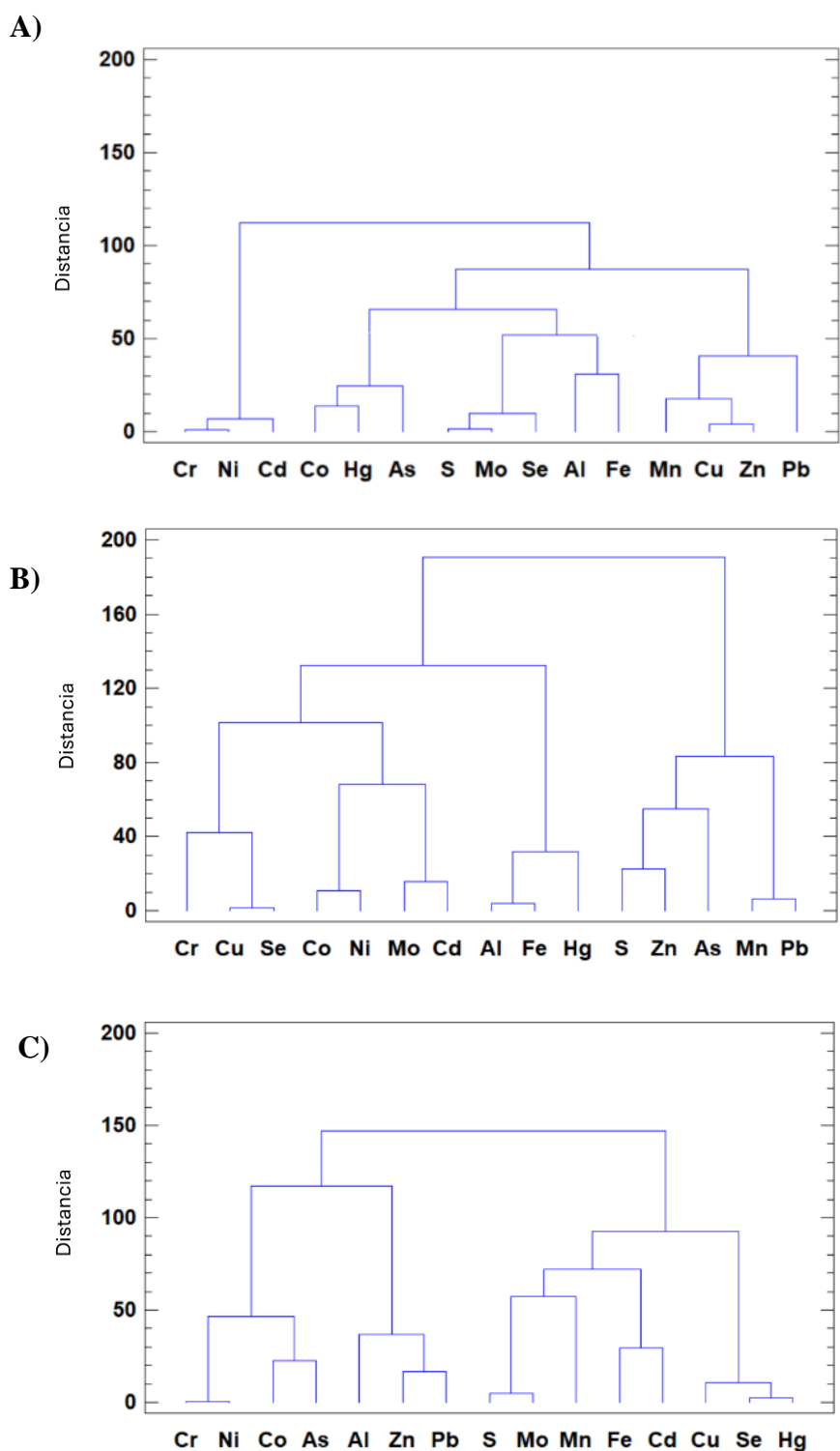


Figura 12. Dendrograma a partir da análise dos clústers dos 15 elementos determinados para a piscifactoría (A), o lago de As Pontes (B) e o río Eume (C). En todos os casos, a semellanza entre as variábeis foi medida a partires da distancia Euclídea ao cadrado e, para establecer os clústers empregouse o método Ward.

Discusión

A análise de elementos esenciais e tóxicos en fígado e músculo de troitas capturadas no lago de As Pontes revelou concentracións coherentes cos achados previos rescatados da literatura científica en troitas de diferentes rexións afectadas pola actividades antropoxénica como a minaría, os asentamentos urbanos ou a actividade industrial [**Táboa 3**]. Sen embargo, a comparación entre os resultados obtidos a partir deste estudo con aqueles revisados a partir da bibliografía é moi complexa debido ás múltiples variacións entre os límites de detección, ás diferentes metodoloxías de laboratorio, aos tipos de mostra (peso húmido ou seco sen especificar o contido de materia seca) ou ás diferenzas entre as tallas dos espécimes capturados.

É importante destacar que, tanto as concentracións de elementos tóxicos como esenciais nas augas do lago, se atopan entre os límites establecidos nas normas de calidade ambiental (As: 50; Cd: 0,2; Pb: 7,2; Hg: 0,07; Ni: 20; Cu: 22; Cr: 50; Se: 1; Zn: 200 µg/L; Real Decreto 817/2015) e moi por debaixo daqueles considerados tóxicos para as troitas (Garai et al., 2021). Adicionalmente, as concentracións de elementos tóxicos no músculo das troitas compren cos límites establecidos pola Unión Europea para o peixe destinado a consumo humano (Cd: 0,050; Hg:0,5; Pb: 0.3 mg/kg de peso fresco; European Commission, 2023), indicando que as troitas provenientes do lago de As Pontes en caso de ser capturadas durante a pesca recreativa, serían seguras para o seu consumo.

Os resultados previamente expostos indican que a actividade mineira asemella influír no contido de metais da auga do lago e, consecuentemente, na acumulación de elementos tóxicos e esenciais dos peixes que alí habitan. En xeral, aínda que a maioría dos elementos tóxicos e traza foron atopados en maior concentración naqueles espécimes capturados no lago, o perfil mineral destes individuos era moi similar ao das troitas capturadas nos tramos anteriores do leito do río Eume. Estes resultados concordan ben cun estudo previo onde se analizou o contido histórico de metais na ría de Ares, lugar onde desemboca o río Eume (Álvarez-Vázquez et al., 2017). No mesmo, móstrase un claro incremento nas concentracións de todos os elementos atopados en altas concentracións dos peixes capturados no lago con respecto a aqueles correspondentes ao ano 1955, momento no cal comeza a actividade da mina a ceo aberto na localidade de As Pontes. Todo isto, indica que o perfil mineral das rochas subxacentes á cunca mineira, determina a carga de elementos tóxicos e traza atopados no ecosistema do lago así como na contorna da cunca, non sendo isto certo para o caso do río onde se atopa a piscifactoría incluída neste estudo.

Táboa 3. Concentracións de elementos tóxicos e esenciais en fígado e músculo de troita (expresados en mg/kg de peso fresco, a non ser que se indique o contrario; ps= peso seco) da literatura.

País	Principais fontes de contaminación	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	S	Se	Zn
Fígado																
España	Sen contaminar	ps 25		0,5525			159,3	552,5		3,4						140 (Legorburu et al., 1988)
	Contaminación orgánica	ps nd		0,53			130	440		2,2						210
España	Área agrícola	ps		0,3445			31,57						1,5083			(Linde et al., 1996)
	Área urbana	ps		2,0091			25,96						0,635			
EEUU	Área agrícola	ps 4,39	0,4	3,88		0,67	194	445		5,2			nd	17,9		93,9 (Heiny & Tate, 1997)
	Sen contaminar				0,06		29,6									42,8 (Brotheridge et al., 1998)
Noruega	Área mineira				0,1		117,2									60
Rusia	Industria metalúrxica e mineira	ps 93	0,022	5,48	0,83		176		0,24	5,6		3,23	0,29			121 (Moiseenko & Kudryavtseva, 2001)
República Checa	Sen contaminar			0,1165			55,84		0,145				0,21			30,9 (Vitek et al., 2007)
	Industria de destilación			0,2125			119,2		0,141				1,0475			33,4
Bosnia	Área agrícola		0,076	0,144		0,142	43,97		0,284				1,146			59,9 (Has-Schön et al., 2008)
Arxentina	Piscifactoría	ps							0,4						46,3	(Arribére et al., 2008)
EEUU	Área mineira, industrial e urbana								0,027						3,054	(Herrmann et al., 2016)
Croacia	Sen contaminar	0,5705	0,0204	0,1123	0,01995		30,95	74,3		1,235	0,161			1,83		19,4 (Dragun et al., 2018)
	Área urbana	0,4285	0,0298	0,0125	0,05295		51,9	83,75		1,315	0,135			2,66		18,6
Turquía	Área agrícola	2,37	0,006	0,1	6,09	9,33	77,04	120		1,02	0,7	3,33	0,06			9,62 (Çilingir Yeltekin & Saglamer, 2019)
	Sen contaminar	2,66	0,02	0,22	0,22	9,33	55,56	161,3		1,53	1	4,66	0,04			14,36
Músculo																
España	Sen contaminar	ps		0,0636			nd	24		0,7333						21 (Legorburu et al., 1988)
	Contaminación orgánica	ps nd		0,05			0,52			0,5						19
Noruega	Sen contaminar				0,02		11,5									7,4 (Brotheridge et al., 1998)
	Actividade mineira				0,04		2,4					1,89	nd			20
Rusia	Industria metalúrxica e mineira	ps 12	nd	0,032	0,98		0,446		0,042	2,27			nd			34 (Moiseenko & Kudryavtseva, 2001)
España	Actividade agrícola		0,0557	0,0014			0,418						0,0273			3,969 (Bordajandi et al., 2003)
República Checa	Sen contaminar			0,015		0,05	0,418		0,077				0,249			5,081 (Vitek et al., 2007)
	Industria de destilación			0,0145		0,0505	0,358		0,097				0,6455			4,879
Bosnia	Área agrícola		0,152	0,042		0,189	0,547		0,668				0,885			41,82 (Has-Schön et al., 2008)
Arxentina	Piscifactoría	ps							0,41						0,96	(Arribére et al., 2008)
Turquía	Área agrícola e industrial													4,7		(Verep et al., 2012)
EEUU	Área mineira, industrial e urbana								0,0368						1,04	(Herrmann et al., 2016)
Turquía	Área agrícola	2,28	0,003	0,09	6,61	1,41	48,67			0,97	0,65	2,99	0,05			5,01 (Çilingir Yeltekin & Saglamer, 2019)
	Sen contaminar	5,2	0,007	0,18	11,44	0,78	62,66			1,66	1,16	6,35	0,11			7,54
Bután	Área agrícola, industrial e urbana	0,557	0,023	0,005	0,03	0,241	0,335	56,49		0,088	0,013	0,119	0,046		nd	0,99 (Tashi et al., 2022)

É importante sinalar que a xeoloxía da zona en torno ao río Eume, o lago e a contorna de Muras está principalmente formada por xisto lucente negro e xisto lucente xistoso, sendo ambas as dúas rochas metamórficas e, onde o tipo de mineralización máis común son os filosilicatos, contendo estes varios metais. Esta area atópase ademais dentro da formación “Ollo de Sapo”, coas formacións xeolóxicas máis antigas de Península Ibérica [Figura 13]. Por outra banda, a piscifactoría atópase nunha contorna xeolóxica diferente, formada por granito castroclástico e sendo este unha rocha ígnea con orixe e composición diferente ás rochas metamórficas.

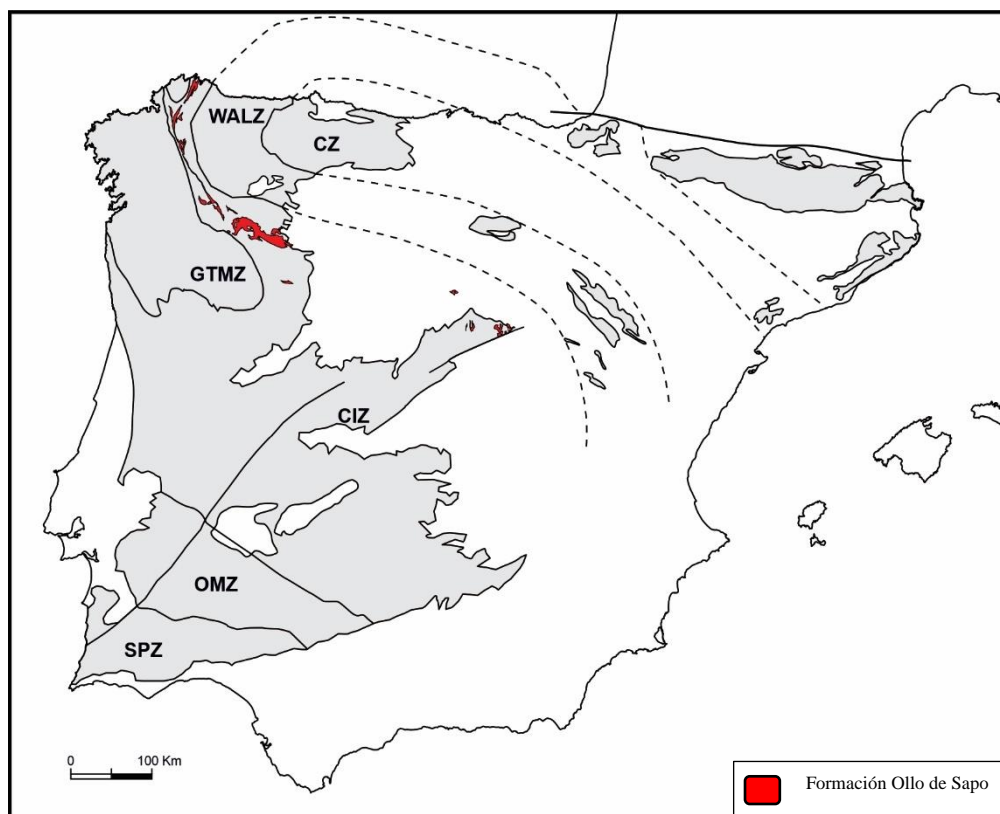


Figura 13. Mapa xeolóxico da Península Ibérica que amosa diferentes tipos de formacións, neste caso, a que nos interesa é aquela marcada en cor vermella e que corresponde á formación xeolóxica “Ollo de Sapo”. Fonte: (García-Arias et al., 2018).

O paso da auga sobre as diferentes formacións mineralóxicas fai que esta disolva os minerais, sendo polo tanto a análise desta de especial relevancia, pois unha das principais consecuencias da actividade mineira é a acidificación da auga, proceso natural que acontece cando os minerais que quedan expostos tras o cese da actividade mineira entran en contacto co aire, converténdose estes minerais en materiais sulfurados que liberan protóns, coa consecuente lixiviación dos metais presentes (Aréchaga et al., 2011). É por todo isto, que non é sorprendente que o contido de anións e catións sexa diferente entre a auga do río Eume e do río Anllóns.

Hai que ter en conta que ambos ríos compren cos límites establecidos na normativa vixente sobre a calidade da auga (Real Decreto 817/2015), coa normativa transposta a partir da “Directiva Marco del Agua” (Directiva 2000/60/CE) e con todas as normativas posteriores.

Para investigar o perfil mineralóxico da auga tendo en conta o anteriormente exposto, é crucial entender que o lago, cunha profundidade aproximada de 200 m, estableceu durante a súa enchedura unha termoclina a uns 40 m de profundidade (Juncosa et al., 2018) [Figura 14]. Esta, defínese como aquela capa de transición onde a temperatura descende rapidamente coa profundidade, actuando como unha barreira que impide que se remexan as augas cálidas xunto coas frías. O hipolimnion (capa que se sitúa por debaixo da termoclina, cuxa auga é fría e pouco oxixenada), o cal foi impermeabilizado con arxilas e atópase en contacto directo co leito da mina, non impacta de ningún xeito o hábitat das troitas. Polo contrario, o epilimnion (capa que se sitúa sobre a termoclina cuxa auga é cálida e de menor densidade ca do hipolimnion), que pola súa situación máis superficial é renovada regularmente, xoga un papel fundamental na contribución ao ecosistema (Juncosa et al., 2019). Esta última capa, recibe auga de varios regatos específicos do río Eume e da auga de escorrentía das entulleiras, xunto coa auga das precipitacións. Por este motivo, as diferencias na concentración de minerais entre a auga do lago e do río Eume poden estar influenciadas polo perfil dos metais da auga das entulleiras (incluíndo a concentración, biodisponibilidade e interaccións entre os compostos desta auga).

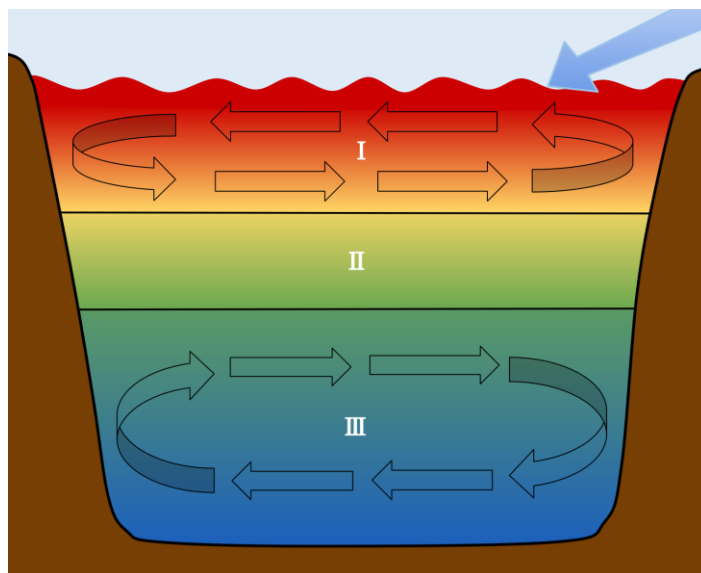


Figura 14. Esquema das diferentes capas de auga que compoñen o lago, aparecendo como I (epilimnion), II (termoclina) e III (hipolimnion). A frecha azul representa a incidencia do vento sobre a superficie do lago e, as diferentes frechas dentro de cada unha das capas, amosan o xeito no que cada un dos sectores actúa como unha parte diferenciada, producíndose os fluxos de auga só dentro de cada capa sen remexerse coas demais. Fonte: (*Lake Stratification*, 2024).

Os estudos levados a cabo nas entulleiras da mina durante o proceso de recuperación indican que a natureza destas (predominantemente arxilas carbonosas e lousas con contido de sulfuro variábel) así como dos procesos que se levaron a cabo nelas, dan lugar a niveis de metais biodisponíbeis máis altos en comparación a aqueles dos solos naturais da zona, permanecendo aínda así por debaixo dos límites de toxicidade propostos para o chan das minas (Monterroso et al., 1993, 1999).

Entre os elementos atopados nos niveis de auga máis superficiais dentro do lago, observáronse dous patróns de variación nos tecidos das troitas. Por un lado, viuse que elementos como o Co, Cu, Cd e Ni, se acumularon de forma significativa nos fígados dos peixes capturados no lago en comparación con aqueles peixes capturados no río e, atopándose estes á súa vez, moito máis altos que aqueles dos peixes procedentes da piscifactoría. Pola contra, elementos como o Mn, Mo, S e Zn aparecen en niveis similares nos fígados dos peixes do lago en comparación aos do río.

Dos elementos anteriormente mencionados, esperábase un patrón de acumulación maior dentro dos elementos tóxicos como o Cd ou o Ni, os cales tenden a acumularse nos organismos (tal e como se observa nas **Figuras 7 e 8**). Por outra banda, para a maioría dos elementos esenciais, os organismos mostran un gran poder de regulación homeostática. Deste xeito, cando os individuos se expoñen a concentracións altas, por enriba dos seus requirimentos fisiolóxicos, os niveis tisulares son capaces de permanecer dentro duns valores normais e só cando se supera esta capacidade de regulación, é cando atoparemos acumulación orgánica. De feito, os resultados obtidos alíñanse con aqueles expostos en outros estudos da literatura, onde se atopaban altos niveis de residuos tóxicos, mais concentracións normais de elementos esenciais en aqueles peixes procedentes de áreas afectadas pola actividade antropoxénica [**Táboa 3**].

Entre o oligoelementos esenciais, obsérvanse certas excepcións ao patrón xeral de regulación homeostática comentado. En especial dous elementos, o Cu máis o Co, amosan unha acumulación significativa nos fígados dos peixes do lago. A diferenza da maioría de animais terrestres (excluindo os ruminantes), os peixes teñen unha limitada capacidade para regular a absorción de Cu cando se expoñen a niveis superiores ás súas necesidades fisiolóxicas, conducindo isto ao almacenamento hepático deste elemento (Garai et al., 2021). Isto queda ben reflectido na literatura, onde se aprecian taxas similares de acumulación hepática de Cu en peixes capturados en zonas contaminadas en comparación aos grupos de control [**Táboa 3**]. A exposición ao Cu transportado pola auga induce respostas de estrés oxidativo en peixes de auga doce, conducindo a unha situación de toxicidade crónica que se manifesta cun crecemento deficiente, unha redución da esperanza de vida do animal, unha resposta inmune diminuída e problemas de fertilidade (Garai et al., 2021). Os estudos que falan ao respecto, indican que concentracións de

Cu no rango de 10 a 20 $\mu\text{g/L}$ poden ser tóxicas para a troita de río, afectando ao seu comportamento e fisioloxía (Woody & O'Neal, 2012). Tendo isto en conta, a media do Cu neste estudo sitúase por debaixo destes rangos e dentro dos límites legais.

Con respecto ao Co, a información sobre o metabolismo e acumulación é máis limitada, sen embargo, suxírese que os peixes teñen unha capacidade restrinxida para a súa regulación homeostática, cunha tendencia á acumulación coa idade (Mukherjee & Kaviraj, 2009). Neste estudo corrobórase o anteriormente citado, mostrando unha clara tendencia do Co á súa acumulación coa idade tanto nos peixes do lago como do río, presentando os espécimes de maior tamaño maiores concentracións de Co en fígado [**Figura 9**].

No caso dos elementos tóxicos, ao igual que no lago, aqueles atopados en maiores concentracións nas augas do río Eume (especificamente Al, Hg e Pb) acumuláronse en maiores concentracións no fígado e, no caso do Hg, tamén no músculo das troitas alí capturadas. A fonte de contaminación está probabelmente ligada á combustión de carbón de lignito na central térmica de As Pontes, tendo este material extraído un alto contido en Hg (Romero Peña, 1993) polo cal a exposición da fauna salvaxe a este elemento na contorna da central cobra especial relevancia, sendo este ademais un contaminante ambiental altamente móbil. A contaminación dos medios acuáticos por metais tóxicos como Al, Hg e Pb preto das centrais térmicas que operan grazas ao carbón está ben documentada na literatura (Singh et al., 2023; Vig et al., 2023) o cal evidencia a necesidade para controis e normativas medioambientais máis estritas que procuren protexer tanto a saúde humana das poboacións como os ecosistemas.

Os peixes do río Eume foron capturados a 11 km ao noroeste da central térmica de As Pontes, sendo esta zona a máis afectada polos ventos dominantes. Un estudo previo levado a cabo na mesma rexión demostrara o impacto das emisións da cheminea da central na exposición ao Hg do gando que alí pastaba (López Alonso et al., 2003), até 100 km a favor do vento. En base ao anteriormente exposto, poderíamos explicar que os niveis de Hg sexan mais altos en aqueles peixes que habitan o río Eume e están máis lonxe da central con respecto aos que habitan o lago.

En relación ao perfil mineral dos peixes procedentes da piscifactoría, este é netamente diferente ao observado nos espécimes do lago e do río, como se demostrou a través das análises ACO e AC. Estes achados eran previsíbeis, pois como se explicou ao comezo da discusión, a cunca fluvial sobre a que se sitúa a granxa ten un perfil xeolóxico diferente, condicionando isto un perfil diferenciado tanto para os elementos tóxicos como para os esenciais. Ademais, os peixes criados nos tanques de acuicultura son alimentados con pensos en canto con alimentos naturais do medio ambiente. Estes preparados adoitan estar enriquecidos con suplementos minerais e, a miúdo, conteñen fariñas de pescado como fonte de proteína principal, as cales poden presentar altas concentracións de As en comparación con outro tipo de materias primas (Dórea, 2006).

Baseándonos nisto, poderíanse explicar as concentracións significativamente altas de As tanto no fígado como no músculo das troitas.

A través do estudo do As no penso demostrase que os niveis deste elemento tóxico atópanse efectivamente altos (1,83 mg/kg de penso, **Anexo 1**). Elevados niveis de As neste tipo de alimentos están ben documentados (indo dende os 1 aos 6 mg/kg de penso), destacando a posibilidade de que aparezan altas concentracións en peixes que consuman este tipo de pensos en comparación con aqueles que consuman alimentos baseados en plantas ou outro tipo de fontes de proteína (Diljkan, 2023). Afortunadamente, aínda que como neste caso, os peixes procedentes da acuicultura poden conter niveis de residuos de As máis altos que os peixes alimentados dun xeito natural, este As adoita a ser orgánico, presentando este unha baixa toxicidade tanto para humanos como para animais (Dórea, 2006).

Con respecto ao contido en As da auga da piscifactoría (0,22 µg/L), sendo este maior ao observado tanto no lago como no río Eume, hai que ter en conta que segue a estar moi por debaixo dos límites regulamentarios, pois a UE, a EPA e a OMS establecen un valor estándar de 10 µg/L para o As na auga potábel (Frisbie & Mitchell, 2022).

Por último, é importante destacar que dous dos elementos esenciais (Fe e Se) mostraron altas concentracións no fígado e, en menor medida, no músculo, naqueles peixes capturados no lago a pesares de que estes elementos na auga do lago aparecían moi baixos [**Figura 8**]. Isto podería estar asociado ás interaccións do Fe e o Se con outros elementos a nivel orgánico e/ou a unha maior biodisponibilidade destes elementos na auga. Nos peixes, as interaccións entre o Se e os elementos tóxicos está ben documentada, desempeñando o Se un papel protector fronte a este tipo de compostos (Hamilton, 2004).

Unha das interaccións máis coñecidas é a que se produce entre o Se e o Hg. O Se desempeña unha función protectora ao unirse ao Hg, reducindo así a súa biodisponibilidade e toxicidade. Aínda que esta asociación se produce globalmente en todos os organismos, cobra especial importancia nos ambientes acuáticos, mitigando a acumulación de Hg nos peixes e proporcionándolles un mecanismo de defensa crucial nos ecosistemas expostos a dita contaminación (Albuquerque et al., 2020, 2021). Esta asociación pódese observar claramente no fígado dos peixes capturados no río Eume [**Figura 12C**]. Por outra banda, no lago, o Se está fortemente asociado ao Cu, demostrando claramente o seu poder protector fronte á acumulación deste último elemento e reducindo así o seu potencial dano oxidativo [**Figura 12B**].

Por último, na piscifactoría, sendo a exposición a este tipo de elementos moi baixa, o Se asóciase con elementos como o Mo ou o S, os cales comparten un patrón de excreción renal [**Figura 12A**]. En consonancia cos resultados previamente expostos, a estreita relación entre o Mo e o Cd no fígado dos peixes do lago [**Figura 12B**] podería indicar tamén certo grado de

compromiso na función renal naqueles peixes de maior idade. Isto explícase polo feito de que, como é sabido, o Cd acumúlase dun xeito significativo nos riles, provocando danos, e o Mo excrétase vía renal, demostrando ser un marcador temperá da función renal (Cedeño et al., 2020).

No caso do Fe, a análise de clúster falla á hora de identificar asociacións claras con outros elementos que poidan explicar por que as concentracións hepáticas deste elemento son significativamente máis altas nos peixes do lago comparadas coas concentracións de Fe na auga do mesmo hábitat, onde os niveis deste elemento son máis baixos. Sen embargo, o que si é evidente é a robusta correlación entre o Fe e o Al tanto na piscifactoría como no lago (**Figuras 12A e 12B** respectivamente). Chama a atención o caso do lago, xa que aquí as concentracións de Al na auga son baixas, suxerindo isto que ambos elementos poden estar presentes nunha forma máis dispoñíbel. Factores como o pH, a presenza doutros contaminantes e niveis variábeis de materia orgánica poden aumentar a solubilidade e a biodispoñibilidade do Fe, facilitando así a súa absorción por parte dos organismos acuáticos (Stumm & Morgan, 2013). Obsérvase tamén neste estudo que as concentracións hepáticas do Fe aumentaban significativamente coa lonxitude, podendo xustificar en parte por que aqueles peixes capturados no lago (que eran os de maior idade) exhibían niveis máis altos de Fe no fígado en comparación aos outros grupos.

Conclusións

O estudo presentado revelou que a actividade mineira desenvolta na localidade de As Pontes ten un impacto relevante nos ecosistemas acuáticos. Atopáronse niveis significativamente altos de Cd, Co, Cu e Ni no fígado dos peixes capturados no lago, probabelmente debido á auga de escorrentía procedente das entulleiras. Adicionalmente, detectáronse altos niveis de Al, Hg e Pb nos espécimes de troita capturados no río Eume, posibelmente asociados á combustión de carbón por parte da central térmica que operou outrora preto da zona onde se realizou a mostraxe. A pesar destas variacións puntuais, os niveis de elementos tóxicos e esenciais na auga do lago mineiro e do río foron baixos, cumprindo coa normativa legal de calidade da auga e non posuíndo ningún tipo de risco real para a vida acuática.

O contido de metais tóxicos e esenciais no tecido muscular das troitas analizadas, aínda que significativamente maior ao das troitas procedentes da piscifactoría, foi baixo e atopouse dentro dos límites establecidos pola Unión Europea. Estes achados, subliñan a capacidade destes organismos para actuar como marcadores efectivos de exposición ambiental. Igualmente, a realización deste estudo resalta a importancia de manter un seguimento estreito da situación do lago para poder identificar e documentar os impactos a longo prazo que poda ter provocado a actividade mineira sobre os ecosistemas acuáticos. O fígado dos peixes considérase un dos mellores indicadores de exposición crónica para aos metais pesados debido ao seu rol na acumulación, transformación e excreción de contaminantes, converténdoo esto nun órgano esencial para avaliar a saúde e a contaminación ambiental.

Bibliografía

- Abel Villela, A. (1997). Las pesqueras del Alto Miño y afluentes en el S.XVIII. *Boletín Do Museo Provincial de Lugo*.
- Albuquerque, F. E. A., Herrero-Latorre, C., Miranda, M., Barrêto Júnior, R. A., Oliveira, F. L. C., Sucupira, M. C. A., Ortolani, E. L., Minervino, A. H. H., & López-Alonso, M. (2021). Fish tissues for biomonitoring toxic and essential trace elements in the Lower Amazon. *Environmental Pollution*, 283, 117024. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117024>
- Albuquerque, F. E. A., Minervino, A. H. H., Miranda, M., Herrero-Latorre, C., Barrêto Júnior, R. A., Oliveira, F. L. C., Sucupira, M. C. A., Ortolani, E. L., & López-Alonso, M. (2020). Toxic and essential trace element concentrations in fish species in the Lower Amazon, Brazil. *Science of The Total Environment*, 732, 138983. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138983>
- Álvarez-Vázquez, M. Á., Caetano, M., Álvarez-Iglesias, P., Pedrosa-García, M. del C., Calvo, S., De Uña-Álvarez, E., Quintana, B., Vale, C., & Prego, R. (2017). Natural and Anthropocene fluxes of trace elements in estuarine sediments of Galician Rias. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 198, 329–342. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.08.022>
- Aréchaga, F., Ferreiro, T., Gil, A., Menéndez, J. A., & Valle, R. (2011). *Riqueza restaurada: historia de la mina de As Pontes. Endesa*. <https://www.fundacionendesa.org/content/dam/fundacion-endesa-com/medio-ambiente/aspontes/riqueza-restaurada-historia-de-la-mina-de-as-pontes-III.pdf>
- Arribére, M. A., Ribeiro Guevara, S., Bubach, D. F., Arcagni, M., & Vigliano, P. H. (2008). Selenium and Mercury in Native and Introduced Fish Species of Patagonian Lakes, Argentina. *Biological Trace Element Research*, 122(1), 42–63. <https://doi.org/10.1007/s12011-007-8059-6>
- Augas de Galicia. (n.d.). *Visor ID-DHGC (Infraestructura de Datos Espaciales de la Demarcación Hidrográfica Galicia-Costa)*. Retrieved July 20, 2024, from <https://mapas.xunta.gal/visores/dhgc/>
- Balali-Mood, M., Naseri, K., Tahergorabi, Z., Khazdair, M. R., & Sadeghi, M. (2021). Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Frontiers in Pharmacology*, 12. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.643972>

- Beattie, J. R., & Esmonde-White, F. W. L. (2021). Exploration of Principal Component Analysis: Deriving Principal Component Analysis Visually Using Spectra. *Applied Spectroscopy*, 75(4), 361–375. <https://doi.org/10.1177/0003702820987847>
- Bordajandi, L. R., Gómez, G., Fernández, M. A., Abad, E., Rivera, J., & González, M. J. (2003). Study on PCBs, PCDD/Fs, organochlorine pesticides, heavy metals and arsenic content in freshwater fish species from the River Turia (Spain). *Chemosphere*, 53(2), 163–171. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00417-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00417-X)
- Brotheridge, R. M., Newton, K. E., Evans, S. W., Taggart, M. A., & McCormick, P. H. (1998). Nickel, cobalt, zinc and copper levels in brown trout (*Salmo trutta*) from the river Otra, southern Norway†. *The Analyst*, 123(1), 69–72. <https://doi.org/10.1039/a704883a>
- Camizuli, E., Monna, F., Scheifler, R., Amiotte-Suchet, P., Losno, R., Beis, P., Bohard, B., Chateau, C., & Alibert, P. (2014). Impact of trace metals from past mining on the aquatic ecosystem: A multi-proxy approach in the Morvan (France). *Environmental Research*, 134, 410–419. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.07.008>
- Cedeño, Y., Miranda, M., Orjales, I., Herrero-Latorre, C., Suárez, M., Luna, D., & López-Alonso, M. (2020). Serum Concentrations of Essential Trace and Toxic Elements in Healthy and Disease-Affected Dogs. *Animals*, 10(6), 1052. <https://doi.org/10.3390/ani10061052>
- Çilingir Yeltekin, A., & Saglamer, E. (2019). Toxic and trace element levels in salmo trutta macrostigma and oncorhynchus mykiss trout raised in different environments. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(3), 1613–1621. <https://doi.org/10.15244/pjoes/90620>
- Diljkan, M. (2023). *Arsenic speciation in animal feed and feed ingredients by ICP-MS and HPLC-ICP-MS methods* [University of Bergen]. https://bora.uib.no/bora-xmlui/bitstream/handle/11250/3094688/Maja-Diljkan_EMQAL-thesis.pdf?sequence=1
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.* (pp. 1–73). (2000). DOCE: Diario Oficial de las Comunidades Europeas.
- Dórea, J. G. (2006). Fish Meal in Animal Feed and Human Exposure to Persistent Bioaccumulative and Toxic Substances. *Journal of Food Protection*, 69(11), 2777–2785. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-69.11.2777>

- Dragun, Z., Filipović Marijić, V., Krasnići, N., Ivanković, D., Valić, D., Žunić, J., Kapetanović, D., Smrzlić, I. V., Redžović, Z., Grgić, I., & Erk, M. (2018). Total and cytosolic concentrations of twenty metals/metalloids in the liver of brown trout *Salmo trutta* (Linnaeus, 1758) from the karstic Croatian river Krka. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *147*, 537–549. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.005>
- ENDESA. (2024). *Presente, pasado y futuro de As Pontes*. <https://www.endesa.com/es/lacara-e/transicion-ecologica/presente-pasado-futuro-de-as-pontes>.
- Everitt, B. S., Landau, S., Leese, M., & Stahl, D. (2011). *Cluster Analysis (5th Edition)* (5th ed.).
- Frisbie, S. H., & Mitchell, E. J. (2022). Arsenic in drinking water: An analysis of global drinking water regulations and recommendations for updates to protect public health. *PLOS ONE*, *17*(4), e0263505. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0263505>
- Garai, P., Banerjee, P., Mondal, P., & Saha, N. C. (2021). Effect of Heavy Metals on Fishes: Toxicity and Bioaccumulation. In *Journal of Clinical Toxicology* (Vol. 11).
- García-Arias, M., Díez-Montes, A., Villaseca, C., & Blanco-Quintero, I. F. (2018). The Cambro-Ordovician Ollo de Sapo magmatism in the Iberian Massif and its Variscan evolution: A review. *Earth-Science Reviews*, *176*, 345–372. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.11.004>
- Gillespie, R., & Bennett, J. (2012). Valuing the environmental, cultural and social impacts of open-cut coal mining in the Hunter Valley of New South Wales, Australia. *Journal of Environmental Economics and Policy*, *1*(3), 276–288. <https://doi.org/10.1080/21606544.2012.714970>
- Hamilton, S. J. (2004). Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. *Science of The Total Environment*, *326*(1–3), 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.01.019>
- Has-Schön, E., Bogut, I., Kralik, G., Bogut, S., Horvatić, J., & Čačić, I. (2008). Heavy metal concentration in fish tissues inhabiting waters of “Buško Blato” reservoir (Bosnia and Herzegovina). *Environmental Monitoring and Assessment*, *144*(1–3), 15–22. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9627-0>
- Heiny, J. S., & Tate, C. M. (1997). Concentration, Distribution, and Comparison of Selected Trace Elements in Bed Sediment and Fish Tissue in the South Platte River Basin, USA, 1992–1993. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *32*(3), 246–259. <https://doi.org/10.1007/s002449900182>

- Herrmann, S. J., Nimmo, D. R., Carsella, J. S., Herrmann-Hoesing, L. M., Turner, J. A., Gregorich, J. M., Heuvel, B. D. Vanden, Nehring, R. B., & Foutz, H. P. (2016). Differential Accumulation of Mercury and Selenium in Brown Trout Tissues of a High-Gradient Urbanized Stream in Colorado, USA. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *70*(2), 204–218. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0241-9>
- Jolliffe, I. T. (2002). *Principal Component Analysis (2 ed.)*.
- Juncosa, R., Delgado, J., Cereijo, J. L., García, D., & Muñoz, A. (2018). Comparative hydrochemical analysis of the formation of the mining lakes of As Pontes and Meirama (Spain). *Environmental Monitoring and Assessment*, *190*(9), 526. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6880-3>
- Juncosa, R., Delgado, J., Cereijo, J. L., & Muñoz, A. (2019). Hydrochemical Evolution of the filling of the Mining Lake of As Pontes (Spain). *Mine Water and the Environment*, *38*(3), 556–565. <https://doi.org/10.1007/s10230-019-00612-6>
- Kaufman, L., & Rousseeuw, P. J. (2005). *Finding Groups in Data. An Introduction to Cluster Analysis*.
- Lake stratification*. (2024). https://en.wikipedia.org/wiki/Lake_stratification
- Legorburu, I., Canton, L., Millan, E., & Casado, A. (1988). Trace metal levels in fish from Urola river (Spain) Anguillidae, Mugillidae and Salmonidae. *Environmental Technology Letters*, *9*(12), 1373–1378. <https://doi.org/10.1080/09593338809384703>
- Linde, A. R., Arribas, P., Sanchez-Galan, S., & Garcia-Vazquez, E. (1996). Eel (*Anguilla anguilla*) and Brown Trout (*Salmo trutta*) Target Species to Assess the Biological Impact of Trace Metal Pollution in Freshwater Ecosystems. In *Arch. Environ. Contam. Toxicol* (Vol. 31). ARCHIVES OF.
- López Alonso, M., Benedito, J. L., Miranda, M., Fernández, J. A., Castillo, C., Hernández, J., & Shore, R. F. (2003). Large-scale spatial variation in mercury concentrations in cattle in NW Spain. *Environmental Pollution*, *125*(2), 173–181. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00073-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00073-3)
- López-Rodríguez, M. C., Leira, M., Valle, R., & Moyá-Niell, G. (2016). El fitoplancton como indicador de calidad de masas de agua muy modificadas en la DMA. El lago artificial de As Pontes (A Coruña. España). *NACC: Nova Acta Científica Compostelana*, *23*, 8.

- Mazej, Z., Al Sayegh-Petkovšek, S., & Pokorný, B. (2010). Heavy metal concentrations in food chain of Lake Velenjsko jezero, Slovenia: An artificial lake from mining. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58(4), 998–1007. <https://doi.org/10.1007/s00244-009-9417-5>
- McCullough, C. D., & Lund, M. A. (2006). Opportunities for Sustainable Mining Pit Lakes in Australia. *Mine Water and the Environment*, 25(4), 220–226. <https://doi.org/10.1007/s10230-006-0136-0>
- Miller, L. L., Rasmussen, J. B., Palace, V. P., Sterling, G., & Hontela, A. (2013). Selenium bioaccumulation in stocked fish as an indicator of fishery potential in pit lakes on reclaimed coal mines in Alberta, Canada. *Environmental Management*, 52(1), 72–84. <https://doi.org/10.1007/s00267-013-0038-4>
- Moiseenko, T. I., & Kudryavtseva, L. P. (2001). Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola Region, Russia. *Environmental Pollution*, 114(2), 285–297. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00197-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00197-4)
- Monterroso, C., Álvarez, E., & Macías, F. (1993). Caracterización de los suelos de la escombrera de la mina As Pontes (La Coruña) en proceso de restauración ambiental. *Cuadernos Do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 18, 307–316.
- Monterroso, C., Macías, F., Alvarez, E., & Fernández-Marcos, M. L. (1999). Geochemistry of aluminium and iron in mine soils from As Pontes, Galicia (NW Spain). *Water, Air, and Soil Pollution*, 110(1/2), 81–102. <https://doi.org/10.1023/A:1005055704392>
- Mukherjee, S., & Kaviraj, A. (2009). Evaluation of Growth and Bioaccumulation of Cobalt in Different Tissues of Common Carp, &I>Cyprinus Carpio</I> (Actinopterygii: Cypriniformes: Cyprinidae), Fed Cobalt-Supplemented Diets. *Acta Ichthyologica Et Piscatoria*, 39(2), 87–93. <https://doi.org/10.3750/AIP2009.39.2.02>
- Otchere, F. A., Veiga, M. M., Hinton, J. J., Farias, R. A., & Hamaguchi, R. (2004). Transforming open mining pits into fish farms: Moving towards sustainability. *Natural Resources Forum*, 28(3), 216–223. <https://doi.org/10.1111/j.1477-8947.2004.00091.x>
- QGIS.org. (2024). *QGIS 3.34. Geographic Information System Developers Manual*. QGIS Association. https://docs.qgis.org/3.34/en/docs/developers_guide/index.html
- Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad*

- ambiental*. (pp. 80582–80677). (2015). Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2015/09/11/817>
- Romero Peña, M. P. (1993). *Balance de elementos en el ciclo de combustión de una central térmica de carbón*. Universidad de Santiago de Compostela.
- Singh, S., Dhyani, S., & Pujari, P. R. (2023). Coal-Fired Thermal Power Plants and Mercury Risks: Status and Impacts to Realize Minamata Convention Promises. *Anthropocene Science*, *1*(4), 419–427. <https://doi.org/10.1007/s44177-023-00042-8>
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (2013). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. . John Wiley & Sons.
- Tashi, S., Gurung, D. Bdr., Dorji, U., & Wangchuk, K. (2022). Trace elements in fish species: *Schizothorax richardsonii*, *Salmo trutta* and *Neolissochilus hexagonolepis* in relation to sizes and tissues of Punatsang Chhu. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, *4*, 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2022.01.001>
- Unión Europea. (2023). *Reglamento (UE) 2023/915 de la Comisión de 25 de abril de 2023 relativo a los límites máximos de determinados contaminantes en los alimentos y por el que se deroga el Reglamento (CE) n.o 1881/2006* (pp. 103–157). DOCE: Diario Oficial de la Unión Europea. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2023/915/oj>
- Verp, B., Mutlu, C., Apaydin, G., & Cevik, U. (2012). The Trace Element Analysis in Freshwater Fish Species, Water and Sediment in Iyidere Stream (Rize-Turkey). *Pakistan Journal of Biological Sciences*, *15*(14), 658–665. <https://doi.org/10.3923/pjbs.2012.658.665>
- Vig, N., Ravindra, K., & Mor, S. (2023). Heavy metal pollution assessment of groundwater and associated health risks around coal thermal power plant, Punjab, India. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *20*(6), 6259–6274. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04284-8>
- Vítek, T., Spurný, P., Mareš, J., & Ziková, A. (2007). Heavy Metal Contamination of the Loučka River Water Ecosystem. *Acta Veterinaria Brno*, *76*(1), 149–154. <https://doi.org/10.2754/avb200776010149>
- Woody, C. A., & O’Neal, S. L. (2012). *Effects of Copper on Fish and Aquatic Resources*. www.adfg.alaska.gov/sf/SARR/AWC/index.cfm?ADFG

Anexos

Anexo 1. Formulación e composición dos elementos traza do penso empregado na piscifactoría (n=3).

		Elementos traza	(mg/kg de penso)
Ingredientes		Al	44,1
Fariña de peixe, glute de trigo, aceite de colza, aceite de peixe, fariña de guar, aceite de soia, fosfato monoamónico.		As	1,83
		Cd	0,445
		Cr	1,27
		Ni	0,656
		Hg	0,014
Composición	%	Pb	0,081
Proteína bruta	39	Co	0,073
Aceites e graxas	30	Cu	8,96
Cinza bruta	6,8	Fe	175
Fibra bruta	0,9	Mn	27,6
Fósforo	1	Mo	0,592
Calcio	1,5	Se	0,46
Sodio	0,6	Zn	169

Esta mestura de vitaminas e minerais aporta os seguintes compoñentes por cada kg de dieta completa: Vit A: 4113 UI; Vit D₃: 773 UI; Fe (sulfato ferroso monohidrato): 41 mg; I (iodo potásico): 2 mg; Cu (sulfato cúprico pentahidratado): 5,2 mg; Mn (sulfato de manganeso monohidratado): 15,4 mg; Zn (sulfato de cinc monohidratado): 92,4 mg.