

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA



**“EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS ENTRE LAS  
COSTAS DEL ESTADO ANZOÁTEGUI (PÍRITU) Y PARQUE NACIONAL MOCHIMA,  
VENEZUELA, EMPLEANDO ESPONJAS Y ALGAS COMO BIOMONITORES, Y  
SEDIMENTOS”**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela,  
por la Br. Francisco Rotundo, para  
optar al título de Licenciado en  
Química.

Caracas, Marzo, 2018

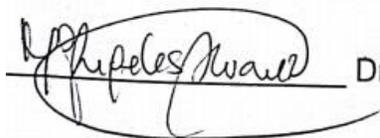


Yo, Profesora María A. Álvarez, Investigadora del Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS ENTRE LAS COSTAS DEL ESTADO ANZOÁTEGUI (PÍRITU) Y PARQUE NACIONAL MOCHIMA, VENEZUELA, EMPLEANDO ESPONJAS Y ALGAS COMO BIOMONITORES, Y SEDIMENTOS”**

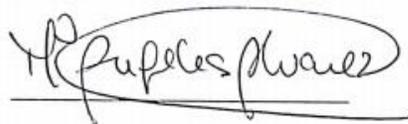
que presenta la Br. Francisco A. Rotundo P. para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2014 y 2018, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, Marzo de 2018



Dra. María A. Álvarez (Tutora)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "Evaluación De La Contaminación Por Metales Pesados Entre Las Costas Del Estado Anzoátegui (Píritu) Y Parque Nacional Mochima, Venezuela, Empleando Esponjas Y Algas Como Biomonitores, Y Sedimentos". Presentado por la Br. Francisco A. Rotundo P., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



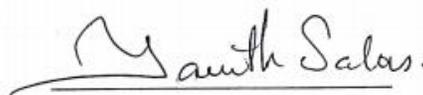
Dra. Maria A. Álvarez

(Tutora)



Dr. Ismael Hernández

(Jurado)



MSc. Janet Salas

(Jurado)

## **Agradecimientos**

A Dios,

A mis padres, por su amor y apoyo incondicional en todo momento,

A mis hermanas,

A mi familia,

A mi esposa Rixy Plata, por su compañía, amor, apoyo y atención,

A mi tutora, Prof. María de Los Ángeles Álvarez, por su ayuda, paciencia y colaboración en la elaboración de este trabajo,

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV por el financiamiento del Proyecto, al Laboratorio de Ecosistemas Marino Costeros (LEMAC) del Instituto de Zoología y Ecología Tropical (IZET) de la Facultad de Ciencias, y el Herbario V. M. Ovalles de la Facultad de Farmacia, de la Universidad Central de Venezuela, por la colaboración en el muestreo, realizado con apoyo de la Fuerza Armada de Venezuela.

Al Centro de Química Analítica, a la Facultad de Ciencias y a la Universidad Central de Venezuela.

## Resumen

Se realizó un estudio ambiental de las regiones de Píritu-P.N. Mochima e Isla de Aves con base en el contenido de los elementos Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn en muestras de sedimentos de fondo, algas (*C. dalmática*, *P. gymnospora*, *U. lactuca*, *B. plumosa*, *Laurencia*, *Galaxaura* y *H. spiniella*) y esponjas (*A. compressa*, *A. fistularis* y *N. erecta*). En la región Píritu-P.N. Mochima se consideraron seis localidades y se analizaron doce muestras de sedimentos, siete de algas y sesenta de esponjas y en la región de Isla de Aves se consideraron tres localidades y se analizaron seis muestras de sedimentos, doce muestras de algas y treinta y ocho de esponjas. Los sedimentos fueron tamizados para el estudio granulométrico y las muestras de algas y esponjas fueron liofilizadas y pulverizadas. Todas las muestras fueron llevadas a solución mediante una digestión total, con ácidos nítrico y fluorhídrico y peróxido de hidrogeno, asistida por microondas. Los análisis químicos fueron realizados mediante espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS), espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV AFS) y espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (ET AAS).

Los sedimentos de la región Píritu-P.N. Mochima presentaron concentraciones mayores significativamente ( $P \leq 0,05$ ) de Fe y Mn y comparables de Cd, Zn, Ni, Pb y Cr a los de la región de Isla de Aves. Esta región presentó los valores mayores de Cu y Hg ( $P \leq 0,05$ ). De acuerdo a los valores de referencia para sedimentos marinos empleados para cada región (EPA, 2013 para la región Píritu-P.N. Mochima y Turekian y Wedepohl, 1961, para la región de Isla de Aves) ambas regiones no presentaron signos de contaminación, y las concentraciones de Cu, Cd y Hg superiores o comparables a las señaladas por Turekian y Wedepohl, 1961, observadas en la región de Isla de Aves corresponderían a una anomalía local atribuible a la actividad volcánica en la zona. Variaciones en la concentración de los elementos entre las localidades dentro de cada región y el enriquecimiento de casi todos los elementos observado en la fracción fina

<210  $\mu\text{m}$ , indicarían cierta actividad antrópica que afecta a ambas regiones. En la región de Píritu-P.N. Mochima, las actividades realizadas en el Complejo Petroquímico Jose, la Refinería de Puerto la Cruz y la desembocadura del Río Neverí, son responsables del aporte de todos los elementos, excepto el Hg, que se observa en los sedimentos de las localidades de las Isletas, Chimana y Borracho, así como del aumento porcentual de la fracción del sedimento <210  $\mu\text{m}$ , en la cual se determinaron concentraciones mayores de Cr y Pb ( $P \leq 0,05$ ) que las señaladas por Hernández *et. al* (2009) en esta misma región. En la región de Isla de Aves las actividades humanas asociadas a la base naval serían responsables de los aportes de Cd y Zn, mientras que las corrientes del arco de islas del Caribe pudieran realizar los aportes de Ni, Cr, Pb y Mn observados al este de la Isla.

Los estudios de PCA presentaron correlaciones entre elementos similares para las algas y los sedimentos en cada región, observándose la correlación entre los elementos Hg, Cu y Pb asociada a la región de Isla de Aves, y la correlación entre los elementos Zn, Cd, Cr, Fe y Ni asociada a las región Píritu-P.N. Mochima. Para las esponjas, los elementos Ni y Cr se agregaron a la correlación de Cu, Hg y Pb asociada a la región de Isla de Aves.

Las especies de algas (*C. dalmática*, *P. gymnospora*, *U. lactuca*, *B. plumosa*, *Laurencia*, *Galaxaura* y *H. spiniella*) y esponjas (*A. compressa*, *A. fistularis* y *N. erecta*) empleadas como especies biomonitoras en las regiones de estudio, mostraron la bioconcentración de los elementos, Zn, Cd, Cu, Hg y Ni, independientemente de la región, observándose entre las esponjas que la especie *N. erecta* es más selectiva para el Zn, *A. fistularis* para Cd, Hg, y Ni y *A. compressa* para Cd. Esta selectividad debe estar relacionada con el tipo de especies química que conforman las esponjas cuyo factor común pueden ser grupos funcionales que contienen azufre, elemento afín a las especies en consideración. No pudo determinarse la selectividad para las algas.

De acuerdo a los índices de bioacumulación obtenidos para *A. fistularis* en la región de Píritu-P.N. Mochima se observó la exposición de Ni y Hg en las localidades de Borracho y Chimana, cercanas a la desembocadura de Río Neverí y la Refinería de Puerto La Cruz; frente al Complejo Petroquímico de Jose se observa Hg en la localidad de isletas Norte y de Cu en la de Isletas Sureste; y en estas dos últimas localidades, de acuerdo a los resultados de *N. erecta* se encuentran niveles de Zn. En la región de Isla de Aves, de acuerdo de *A. fistularis* las localidades al sur de la isla y al oeste, frente la base naval, presentaron niveles de exposición comparables de Cd, Cu, Hg, Ni y Zn, y de acuerdo a *A. compressa*, la localidad al oeste de la isla frente la base naval presenta niveles superiores de Ni y Cd que la situada al este de la isla, pareciendo que esta última localidad es la menos expuesta.

*A. fistularis* mostró la mayor capacidad de bioacumulación en comparación a *A. compressa* y *N. erecta*, y fue atribuido a la morfología tubular de la especie, donde, la bioacumulación puede ocurrir por varios proceso simultáneos, la toma de nutrientes del sedimento donde se sustenta y la filtración del agua y los sedimentos suspendidos en ella. De acuerdo a esto, entre las esponjas estudiadas, la especie *A. compressa* y *N. erecta* son mejores indicadores del suelo donde se arraigan, mientras que *A. fistularis* muestra información complementaria sobre su entorno, agua y sedimentos suspendidos. Por esta misma razón, las algas muestran una capacidad de bioconcentración comparable a las esponjas sésiles no tubulares (tipo leuconoide).

Las diferencias determinadas entre el enriquecimiento de los sedimentos y la bioacumulación en la biota muestra la ventaja del empleo de biomonitores para evidenciar los efectos antrópicos en los estudios ambientales.

Este trabajo fue financiado por el proyecto UCV-CDCH-PG-03-8825-2013

## ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1. Actividades industriales en las costas desde Píritu a Mochima, Venezuela. ....	4
2.1.1. Efectos de las actividades industriales sobre el ambiente marino .....	7
<b>2.1.1.1. La Industria Petrolera</b> .....	8
<b>2.1.1.2. La Industria Cementera</b> .....	10
<b>2.1.1.3. Actividad Portuaria y Transporte Marítimo</b> .....	11
2.2. Monitoreo de la Contaminación Acuática .....	12
2.2.1. La selección de un biomonitor .....	14
2.2.2. Algas como biomonitores.....	16
2.2.3. Esponjas como biomonitores .....	18
2.2.4. Los sedimentos como indicadores de contaminación .....	22
<b>2.2.4.1. Clasificación de los sedimentos</b> .....	23
<b>2.2.4.2.1. Componentes de los sedimentos marinos</b> .....	24
2.3. Valores de línea base como valores de referencia.....	27
2.4. Zona de estudio .....	29
2.4.1. Geología de la zona de estudio .....	29
<b>2.4.1.1. Isla de Aves</b> .....	29
<b>2.4.1.2. Costa Nororiental de Venezuela entre Píritu, Edo. Anzoátegui, y Mochima, Edo. Sucre</b> .....	34
<b>2.4.1.2.1. Municipio Fernando de Peñalver, Edo. Anzoátegui</b> .....	35
<b>2.4.1.2.2. Municipio Simón Bolívar, Edo. Anzoátegui</b> .....	36

2.4.1.2.3.	<b>Municipio Diego Bautista Urbaneja, Edo. Anzoátegui</b>	36
2.4.1.2.4.	<b>Municipio Juan Antonio Sotillo, Edo. Anzoátegui</b>	37
2.4.1.2.5.	<b>Municipio Guanta, Edo. Anzoátegui</b>	37
2.4.1.2.6.	<b>Municipio Sucre, Edo. Sucre</b>	38
2.4.1.3.	Metales pesados en biota y sedimentos de la zona de estudio	39
III.	OBJETIVOS	45
IV.	PARTE EXPERIMENTAL	46
4.1.	Equipos	46
4.2.	Reactivos	47
4.3.	Metodología	48
4.3.1.	Muestreo	48
4.3.2.	Tratamiento de las muestras	51
4.3.3.	Análisis químico	54
4.3.4.	Técnica cuantitativa de análisis del contenido metálico	58
4.3.5.	Estudio ambiental de las muestras	58
4.4.	Lugar de trabajo	59
V.	Resultados	60
5.1	Figuras de mérito de las metodologías analíticas empleadas	60
5.2	Análisis de las muestras	61
Sedimentos		61
<b>Distribución granulométrica</b>		61
<b>Concentración de Metales</b>		64
Algas		72
Esponjas		74

5.3 Estudios de contraste.....	76
Acumulación en sedimentos .....	76
<b><i>Nivel de exposición de las regiones de muestreo</i></b> .....	76
<b><i>Niveles de exposición de las localidades de cada región</i></b> .....	77
Bioacumulación en esponjas .....	82
<b>Nivel de exposición de las regiones de muestreo</b> .....	83
<b>Niveles de exposición dentro de cada región</b> .....	85
5.4 Factor de Bioacumulación (BAF) .....	90
5.5 Análisis de componentes principales (PCA) .....	95
Análisis de PCA aplicado a toda la data (Algas, esponjas y sedimentos).....	95
Análisis de PCA aplicado a las muestras de sedimentos .....	97
Análisis de PCA aplicado a las muestras de algas.....	97
Análisis de PCA aplicado a las muestras de esponjas.....	100
Análisis de PCA para la muestra A. fistularis.....	100
Análisis de PCA para la muestra A. compressa.....	104
Análisis de PCA para la muestra N. erecta.....	105
VI. Discusión .....	106
VII. Conclusión.....	112
VIII. BIBLIOGRAFÍA.....	114
IX. Apéndice.....	127

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de las aguas de formación que se generan en los procesos de producción de petróleo (Oilwatch, 2014) .....	9
Tabla 2. Tipos de contaminantes producidos por las plantas cementeras y afectaciones a la salud humana y el entorno ambiental (Carrasco y Vargas, 2014).....	11
Tabla 3. Ventajas y desventajas de estrategias de monitoreo de contaminación en sedimentos y organismos del medio acuático (Páez-Osuna y Osuna-Martínez, 2011) .....	13
Tabla 4. Concentración de metales traza ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en algas marinas en diferentes localidades internacionales.....	19
Tabla 5. Concentración de metales pesados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en esponjas marinas en diferentes localidades internacionales .....	21
Tabla 6. Clasificación de los Sedimentos según Hallsworth (1999).....	25
Tabla 7. Esquema de tamaño de grano del Servicio Geológico Británico (BGS) Hallsworth (1999).....	26
Tabla 8. Concentración de metales pesados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en sedimentos marinos en diferentes localidades internacionales .....	26
Tabla 9. Contenido natural de metales pesados en esponjas y algas marinas ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) .....	28
Tabla 10. Composición química de sedimentos de Isla de Aves (Camposano <i>et al.</i> , 2005), y de rocas calcáreas sedimentarias y sedimentos calcáreos de mar profundo (Turekian y Wedepoolh, 1961), en $\text{mg kg}^{-1}$ .....	33
Tabla 11. Contenido de metales pesados en agua y organismos en ambientes acuáticos marinos de las Costas de Edo. Anzoátegui.....	42
Tabla 12. Concentración de metales pesados en algas y esponjas en el Mar Caribe ( $\text{mg kg}^{-1}$ )..	43
Tabla 13. Concentración total de metales pesados en sedimentos de fondo en el Mar Caribe ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....	44
Tabla 14. Concentración total de metales pesados en sedimentos de fondo en el Mar Caribe (Edo. Anzoátegui) ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) .....	44
Tabla 15. Detalles del muestreo realizado en la región de Isla de Aves .....	48
Tabla 16. Detalles del muestreo realizado en la región Píritu-P.N. Mochima.....	48

Tabla 17. Programa de digestión de las algas y esponjas marinas en el digestor de Microondas .....	51
Tabla 18. Programa de digestión de los sedimentos en el Microondas .....	54
Tabla 19. Programación de temperatura para determinación simultánea de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb por ET AAS .....	57
Tabla 20. Factores de dilución aplicados para la determinación de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb mediante ETAAS .....	57
Tabla 21. Figuras de mérito de las metodologías de análisis empleadas .....	60
Tabla 22. Intervalo y mediana de concentraciones determinadas en algas, esponjas y sedimentos marinos (Valores en base a masa seca, mg kg <sup>-1</sup> ) .....	62
Tabla 23. Distribución granulométrica (% p/p) de las muestras de sedimentos en la región de Isla de Aves.....	63
Tabla 24. Distribución granulométrica (% p/p) de las muestras de sedimentos en la región Píritu-P.N. Mochima .....	63
Tabla 25. Intervalo de concentración de metales pesados determinado en los sedimentos y otros valores reportados (mg Kg <sup>-1</sup> ) .....	65
Tabla 26. Concentración, desviación estándar y concentración porcentual de elementos en los sedimentos de la región de Isla de Aves (mg Kg <sup>-1</sup> ) .....	67
Tabla 27. Concentración, desviación estándar y concentración porcentual de metales en sedimentos de la región Píritu-P.N. Mochima (mg Kg <sup>-1</sup> ) .....	68
Tabla 28. Intervalo de concentración en sedimentos en la fracción <210 µm (mg Kg <sup>-1</sup> ).....	71
Tabla 29. Intervalos de concentración, desviación estándar y mediana de metales determinados en las muestras de algas en la región de Isla de Aves y la región de Píritu-P.N. Mochima y otras reportadas (en peso seco, mg Kg <sup>-1</sup> ).....	73
Tabla 30. Intervalos de concentración, desviación estándar y mediana de metales determinados en las muestras de esponjas en la región de Isla de Aves y la región Píritu-P.N. Mochima (en peso seco) y otras reportadas (mg Kg <sup>-1</sup> ).....	75
Tabla 31. Resultados de pruebas de contraste (P≤0,05%) en sedimentos entre regiones y entre localidades de Isla de Aves y Píritu-P.N. Mochima .....	80
Tabla 32. Resultados de pruebas de contraste (P≤0,05%) en la región Píritu-P.N. Mochima .....	83
Tabla 33. Localidades con mayor concentración de elementos para las esponjas .....	85

Tabla 34. Diferencias en la concentración de elementos entre las localidades de la región Píritu - P.N. Mochima ( $P \leq 0,05$ ).....	89
Tabla 35. Factor de bioacumulación promedio (BAF) en algas y esponjas determinado considerando la concentración total en los sedimentos.....	94
Tabla 36. Factor de bioacumulación promedio (BAF) en algas y esponjas determinado considerando la concentración en la fracción $<210 \mu\text{m}$ en los sedimentos .....	95

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Complejo Industrial Petroquímico y Petrolero Jose, Edo. Anzoátegui, Venezuela .....	4
Figura 2. Refinería de Puerto La Cruz, Edo. Anzoátegui, Venezuela .....	5
Figura 3. Vista Aérea del Puerto de Guanta, Edo. Anzoátegui, Venezuela .....	6
Figura 4. Mapa de ubicación de la actividad industrial y marítima en la costa Venezolana entre Píritu y Mochima. (Google Maps, 2015).....	7
Figura 5. Mapa de los Municipios (A: Fernando de Peñalver; B: Simón Bolívar, C: Diego Bautista Urbaneja, D: Juan Antonio Sotillo, E: Guanta y F: Sucre) correspondientes a la zona de estudio .....	35
Figura 6. Regiones del muestreo (A: Isla de Aves y B: Píritu-P.N. Mochima) .....	49
Figura 7. Localidades del muestreo en la Región de Isla de Aves.....	50
Figura 8. Localidades del muestreo en la región de Píritu-P.N. Mochima .....	50
Figura 9. Esquema de digestión total para la disolución de las muestras de algas y esponjas...	52
Figura 10. Esquema de digestión total para las muestras de sedimentos marinos .....	53
Figura 11. Esquema de la oxidación previa a la determinación de Hg por CV-AFS.....	56
Figura 12. Distribución granulométrica de los sedimentos (% p/p) .....	63
Figura 13. Concentración porcentual de metales por fracción granulométrica en las localidades de la región de Isla de Aves.....	69
Figura 14. Concentración porcentual de metales por fracción granulométrica en los sedimentos en la región Píritu-P.N. Mochima .....	70
Figura 15. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para los sedimentos de la región 1 (Isla de Aves, n=6) y región 2 (Parque Nacional Mochima, n=12) .....	78
Figura 16. Diagrama de cajas y bigotes en sedimentos de la región de Isla de Aves.....	79
Figura 17. Diagrama de cajas y bigotes en sedimentos para las localidades presentes en la región Píritu-P.N. Mochima Localidad (n=5 c/u): 1 (Borracho), 2 (Chimana), 3 (Cautaro), 4 (Garrapata), 5 (Isletas Sureste) y 6 (Isletas Norte).....	81
Figura 18. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad B de la región de Isla de Aves Especies: 1- <i>A. compressa</i> (n=10) y 2- <i>A. fistularis</i> (n=16) .....	84

Figura 19. Diagrama de cajas y bigotes por elemento en función de la especie <i>A. fistularis</i> Regiones: 1= Isla de Aves (n=20) y 2= Píritu-P.N. Mochima (n=30) .....	86
Figura 20. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para la esponja <i>A. compressa</i> en la región de Isla de Aves Localidades: 1=A (n=7) y 2 =B (n=10).....	87
Figura 21. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para la esponja <i>A. fistularis</i> en la región de Isla de Aves Localidades: 2=B (n=16) y 3 =C (n=4).....	88
Figura 22. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para la esponja <i>A. fistularis</i> entre las localidades 1, 2, 3, 4, 5 y 6 (n=5 c/u) en la región Píritu-P.N. Mochima.....	91
Figura 23. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para la esponja <i>N. erecta</i> entre las localidades 1, 2, 3, 4, 5 y 6 (n=5 c/u) en la región Píritu-P.N. Mochima.....	92
Figura 24. Biplots de PCA2 vs PCA1 y PCA3vs PCA1 correspondientes a la data de todas las muestras .....	96
Figura 25. Biplots de PCA2 vs PCA1 y PCA3 vs PCA1 para sedimentos .....	98
Figura 26. Biplots de PCA2 vs PCA1 y PCA3 vs PCA1 para algas Localidad: 2- Chimana, 3- Cautaro y 4- Garrapata .....	99
Figura 27. Biplots de PCA2 vs PCA1 y PCA3 vs PCA1 para esponjas.....	101
Figura 28. Biplot PCA2 vs PCA1 correspondiente a todas la data de <i>A. fistularis</i> .....	102
Figura 29. Biplot de PCA2 vs PCA1 correspondiente a la especie <i>A. fistularis</i> en la región de Isla de Aves.....	103
Figura 30. Biplot de PCA2 vs PCA1 correspondiente a la especie <i>A. fistularis</i> en la región Isla de Aves .....	103
Figura 31. Biplots de PCA2 vs PCA1 y PCA3 vs PCA1 correspondientes a <i>A. Compressa</i> en la región de Isla de Aves .....	104
Figura 32. Biplot de PCA2 vs PCA1 correspondiente a <i>N. erecta</i> en la región Píritu-P.N. Mochima .....	105

## ÍNDICE DE APÉNDICES

Apéndice 1. Intervalos de concentración ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) empleados para el análisis químico de las muestras.....	127
Apéndice 2. Factor de enriquecimiento de los sedimentos.....	127
Apéndice 3. Factor de enriquecimiento de los sedimentos normalizados con Fe.....	128
Apéndice 4. Índice de geoacumulación de los sedimentos.....	128
Apéndice 5. Pruebas de contraste para las concentraciones en sedimentos marinos entre las regiones de Isla de Aves y Píritu-P.N. Mochima.....	129
Apéndice 6. Pruebas de contraste para las concentraciones en sedimentos marinos entre las localidades de la región de Isla de Aves.....	129
Apéndice 7. Pruebas de contraste para las concentraciones en sedimentos marinos entre las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	129
Apéndice 8. Prueba de contraste Rápido de Tukey para Cd en sedimentos entre localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	130
Apéndice 9. Prueba de contraste Rápido de Tukey para Cr en sedimentos entre localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	130
Apéndice 10. Prueba de contraste Rápido de Tukey para Ni en sedimentos entre localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	130
Apéndice 11. Pruebas de contraste para las concentraciones entre las esponjas <i>A. fistularis</i> y <i>A. compressa</i> en la región de Isla de Aves, localidad B.....	131
Apéndice 12. Prueba de contraste entre las esponjas <i>A. fistularis</i> y <i>N. erecta</i> de la localidad 1 (Borracho) de la región Píritu-P.N. Mochima.....	131
Apéndice 13. Prueba de contraste entre las esponjas <i>A. fistularis</i> y <i>N. erecta</i> de la localidad 2 (Chimana) de la región Píritu-P.N. Mochima.....	131
Apéndice 14. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 1 (Borracho) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= <i>A. fistularis</i> (n=5) y 3= <i>N. erecta</i> (n=5).....	132

Apéndice 15. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 2 (Chimana) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= <i>A. fistularis</i> (n=5) y 3= <i>N. erecta</i> (n=5).....	132
Apéndice 16. Prueba de contraste entre las esponjas <i>A. fistularis</i> y <i>N. erecta</i> en la localidad 3 (Cautaro) de la región Píritu-P.N. Mochima.....	133
Apéndice 17. Prueba de contraste entre las esponjas <i>A. fistularis</i> y <i>N. erecta</i> en la localidad 4 (Garrapata) de la región Píritu-P.N. Mochima.....	133
Apéndice 18. Prueba de contraste entre las esponjas <i>A. fistularis</i> y <i>N. erecta</i> en la localidad 5 (Isletas Sureste) de la región Píritu-P.N. Mochima.....	133
Apéndice 19. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 3 (Cautaro) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= <i>A. fistularis</i> (n=5) y 3= <i>N. erecta</i> (n=5).....	134
Apéndice 20. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 4 (Garrapata) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= <i>A. fistularis</i> (n=5) y 3= <i>N. erecta</i> (n=5).....	134
Apéndice 21. Prueba de contraste entre las esponjas <i>A. fistularis</i> y <i>N. erecta</i> en la localidad 6 (Isletas Norte) de la región Píritu-P.N. Mochima.....	135
Apéndice 22. Prueba de contraste de la esponja <i>A. fistularis</i> entre la región de Isla de Aves y región Píritu-P.N. Mochima.....	135
Apéndice 23. Prueba de contraste de la esponja <i>A. compressa</i> entre las localidades A (n=10) y B (n=16) de la región Isla de Aves.....	135
Apéndice 24. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 5 (Isletas Sureste) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= <i>A. fistularis</i> (n=5) y 3= <i>N. erecta</i> (n=5).....	136
Apéndice 25. Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 6 (Isletas Norte) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= <i>A. fistularis</i> (n=5) y 3= <i>N. erecta</i> (n=5).....	136
Apéndice 26. Prueba de contraste de la esponja <i>A. fistularis</i> entre las localidades B (n=16) y C (n=4) de la región de Isla de Aves.....	137
Apéndice 27. Prueba de contraste de la esponja <i>A. fistularis</i> entre las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	137

Apéndice 28. Prueba de contraste Rápido de Tukey para Cr en <i>A. fistularis</i> entre localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	137
Apéndice 29. Prueba de contraste de la esponja <i>N. erecta</i> entre las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	138
Apéndice 30. Prueba de contraste Rápido de Tukey para Cd en <i>N. erecta</i> entre localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	138
Apéndice 31. Prueba de contraste Rápido de Tukey para Ni en <i>N. erecta</i> entre localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	138
Apéndice 32. Prueba de contraste Rápido de Tukey para Pb en <i>N. erecta</i> entre localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	139
Apéndice 33. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para toda la data.....	139
Apéndice 34. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de sedimentos (Fracción total).....	139
Apéndice 35. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para algas.....	140
Apéndice 36. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para toda la data de esponjas.....	140
Apéndice 37. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de la especie de esponja <i>A. fistularis</i> .....	140
Apéndice 38. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de la especie de esponja <i>A. fistularis</i> en las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	141
Apéndice 39. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de la especie de esponja <i>A. fistularis</i> en las localidades de la región de Isla de Aves.....	141
Apéndice 40. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de la especie de esponja <i>A. compressa</i> en las localidades de la región de Isla de Aves.....	141
Apéndice 41. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de la especie de esponja <i>N. erecta</i> en las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.....	142

## I. INTRODUCCIÓN

El constante desarrollo de la sociedad industrializada en los últimos años ha traído consigo una serie de ventajas indiscutibles, el nivel y la calidad de vida han aumentado considerablemente, estableciéndose una sociedad más consumista, lo que han ocasionado una mayor necesidad de ofrecer, por parte de las diferentes industrias, nuevos productos manufacturados (Martínez, 2002). Sin embargo, muchas actividades económicas son fuente permanente de contaminación, como el sector industrial y el minero, debido a las constantes emisiones de desechos, que conducen al deterioro que afecta en forma directa el medio ambiente y ocasionando alteraciones que ponen la vida humana en peligro.

Los océanos y mares son el depósito de la mayoría de las sustancias desechadas por el hombre. Con el tiempo, la actividad biológica favorece la descomposición de los compuestos orgánicos a dióxido de carbono y agua como producto final. Sin embargo, las especies inorgánicas, especialmente los metales pesados, son acumulados en el medio marino, excepto una porción menor que puede ser ingerida por los organismos (Martínez, 2002).

Los contaminantes llegan al medio marino a través de los efluentes industriales y domésticos, así como mediante los arroyos, ríos y las aguas de escorrentías que se producen en los periodos de lluvia (Harrison, 2001).

Hay una diferencia importante entre la presencia de productos químicos en el medio ambiente, contaminación, y la polución. Aunque estos términos suelen utilizarse de manera similar en el habla cotidiana y el periodismo, en áreas científicas existe un amplio consenso en que el término "contaminación" debe utilizarse cuando un producto químico está presente en una muestra dada, sin evidencia de daño y "polución" utilizado en los casos en que la presencia de la sustancia química está causando daños al medio ambiente (Harrison, 2001, pg 1).

La contaminación marina se define como la introducción, directa o indirecta, de agentes biológicos, químicos o físicos, en el medio marino (incluyendo los estuarios) al cual no pertenecen, los cuales conllevan, por dañar los recursos vivos, a poner en peligro la salud humana, alterar las actividades marinas –entre ellas la pesca- y reducir el valor recreativo y la calidad del agua de mar (Peña *et al.*; 2005).

El medio oceánico abarca el 71% de la superficie de la Tierra, tiene 2,7 km de espesor y 1400000 km<sup>3</sup> que se distribuyen en toda la superficie terrestre. La magnitud de estas cifras ha contribuido a la creencia de que el mar tiene una capacidad de dilución infinita y que, puede servir como un gran vertedero para todos los desechos producidos por el hombre. Este mito estaría justificado si los desechos se dispersaran y diluyeran instantáneamente, pero en el mar, los procesos fisicoquímicos no actúan tan rápido, de manera que los desechos se pueden acumular en algunas zonas y, en consecuencia, perjudicar al medio marino (Botello, 1991).

Gran parte del material involucrado en esta fuente global (océano) tiene un origen natural, pero además, el material generado en asociación con las actividades del hombre (origen antropogénico), puede tener un efecto importante en los ciclos oceánicos (Harrison, 2001, pg 32).

Sin embargo, es necesario distinguir entre dos tipos diferentes de material antropogénico (Harrison, 2001,pg 32).

Tipo I - materiales de origen natural, para los que el “efecto antropogénico” surge sólo cuando las actividades del hombre ocasionan la liberación excesiva en el medio ambiente (por ejemplo, por la minería, la fundición, la incineración de residuos, eliminación de aguas residuales, etc).

Tipo II - material de origen no natural que se ha producido en un laboratorio o planta industrial, y que es liberado posteriormente al medio ambiente.

Ambos tipos de material antropogénico pueden incidir en los ciclos biogeoquímicos marinos. Una vez que han sido liberados en el medio ambiente, se puede seguir el impacto del material antropogénico a partir del conocimiento de los procesos naturales que se producen después de la liberación del material en el medio ambiente, y del conocimiento de los tipos de tensiones ambientales que se superponen a los procesos naturales por la presencia del material antropogénico en sí mismo (Harrison, 2001).

Particularmente notable es la contaminación ocasionada por las elevadas concentraciones de algunos metales pesados y su incremento en los efectos adversos producidos por su persistencia y el fenómeno de biomagnificación. Los metales pesados son introducidos al medio ambiente marino principalmente por descargas directas de fuentes industriales, siendo las industrias minera y petroquímica de las más importantes (Gómez-Álvarez *et al.*, 2004).

La industria cementera, los procesos de la industria petrolera y actividades portuaria son susceptibles a contaminar y alterar el ambiente, debido a las emisiones de desechos ocasionados por la quema de combustibles fósiles, y especialmente el medio ambiente marino que se utiliza como receptor de vertidos producidos en las plantas de tratamiento de los diferentes condominios, y en consecuencia la navegación, trasvase y disposición de efluentes pueden modificarla calidad del agua, los sedimentos y las comunidades biológicas asociadas, además de los usos y servicios ambientales que ésta procura (Hernández *et al.*, 2008; Carrasco y Vargas, 2014).

El estudio propuesto en este Trabajo Especial de Grado (TEG) se enfoca en la evaluación del impacto ambiental ocasionado por la contaminación con metales pesados en las costas entre Píritu Edo. Anzoátegui y Mochima Edo. Sucre, Venezuela, evaluando el contenido de metales pesados en algas, esponjas y sedimentos, utilizando como valores de Línea Base la zona de Isla de Aves (Dependencia Federal), Venezuela.

## II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Actividades industriales en las costas desde Píritu a Mochima, Venezuela.

Según el Instituto Nacional de Estadística, en el Estado Anzoátegui, Venezuela, y específicamente en la costa entre los municipios Fernando de Peñalver y Guanta se encuentran importantes industrias petroleras, cementeras, puertos de elevada actividad (comercial, carga y descarga de crudo y derivados) y actividades de turismo marítimo, así como también un importante complejo urbano (INE, Anzoátegui, 2011).

La economía del estado está dominada por la actividad petrolera, siendo sede del complejo Petroquímico Jose (Figura 1), uno de los más grandes de América del Sur, el cual se encuentra ubicado en la jurisdicción de los municipios Simón Bolívar y Fernando de Peñalver del Estado Anzoátegui y una porción adyacente del mar territorial (INE, Anzoátegui, 2011).



**Figura 1.** Complejo Industrial Petroquímico y Petrolero Jose, Edo. Anzoátegui, Venezuela

Además en el estado se encuentra una porción de superficie de la Faja Petrolífera del Orinoco. También es próspera la industria cementera, la pesquera, el turismo, la agricultura en pequeña escala y la ganadería extensiva (INE, Anzoátegui, 2011).

Las principales industrias relacionadas con la producción del petróleo y gas, así como las que procesan los derivados de estos hidrocarburos son la refinería de Puerto La Cruz; el Complejo Petroquímico Jose Antonio Anzoátegui y parte del Complejo Criogénico de Oriente, el más importante de Venezuela (INE, Anzoátegui, 2011).

La zona costera propuesta para la determinación de metales pesados, abarca los municipios Fernando de Peñalver, Simón Bolívar, Diego Bautista Urbaneja, Juan Antonio Sotillo y Guanta del Estado Anzoátegui y el municipio Sucre del Estado Sucre, este municipio corresponde al Parque Nacional Mochima.

El municipio Juan Antonio Sotillo aloja una de las más importantes refinerías de petróleo del país, la cual abastece el mercado interno y exporta a los países caribeños, como Cuba y Las Antillas. La refinería Puerto La Cruz (Figura 2) es uno de los centros de procesamiento de crudo más importantes de PDVSA e integra un circuito de manufactura del petróleo extraído en los campos de los estados Monagas y Anzoátegui (INE, Anzoátegui, 2011).



**Figura 2.** Refinería de Puerto La Cruz, Edo. Anzoátegui, Venezuela

Por muchos años el puerto de Guanta (Figura 3) ha sido uno de los más importantes de Venezuela; de ahí salían los cargamentos de carbón de las minas de Naricual y Capiricual. Junto a los puertos: Puerto La Cruz (terminal petrolero) y Pertigalete (cemento), Guanta sirve las necesidades industriales del estado (INE, Anzoátegui, 2011).

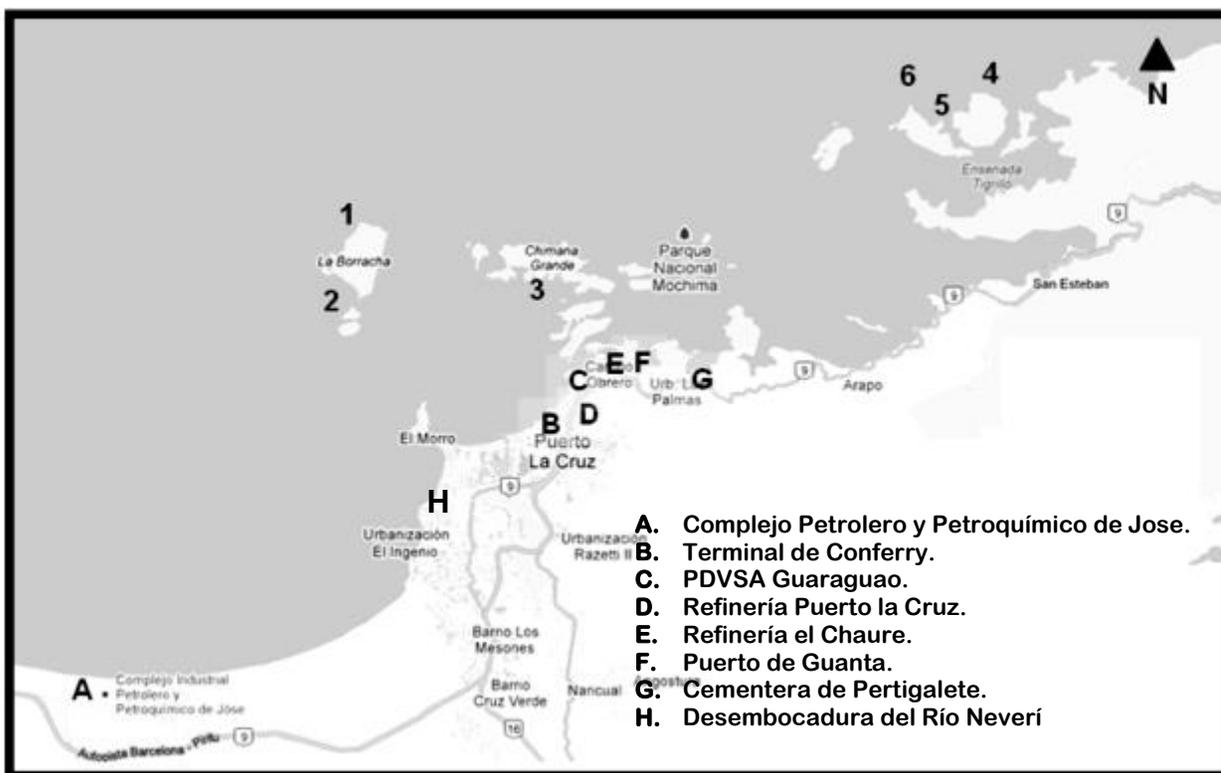


**Figura 3.** Vista Aérea del Puerto de Guanta, Edo. Anzoátegui, Venezuela

Sin embargo, estas actividades están generando fuerte impacto sobre los arrecifes de corales del Parque Nacional Mochima. Ejemplo de esto es la playa de Isla de Plata donde toda su comunidad coralina está muerta por el impacto de la cementera ubicada en Pertigalete (INE, Anzoátegui, 2011).

En el Edo. Anzoátegui las facilidades portuarias asociadas a las empresas e industrias petroleras y cementeras son: el Terminal de Almacenamiento y Embarques Marinos de Jose (TAEJ) y Terminales de Oriente Jose (TOJ) de los cuales se sirven las empresas que conforman el Complejo Criogénico de Jose para el manejo y exportación de coque y azufre; el Terminal Marino de Guaraguao para PDVSA Guaraguao, Refinería de Puerto la Cruz y Refinería el Chaure; el puerto de Guanta para el transporte de los productos de la industria cementera; y el Terminal de Conferry que se

encarga del transporte público hasta el Edo. Nueva Esparta (Da Silva *et al.*, 2008). En la Figura 4 se muestra la ubicación de las principales fuentes antrópicas en la costa desde Píritu a Mochima, Venezuela.



**Figura 4.** Mapa de ubicación de la actividad industrial y marítima en la costa Venezolana entre Píritu y Mochima. (Google Maps, 2015)

### 2.1.1. Efectos de las actividades industriales sobre el ambiente marino

Estas empresas desarrollan diversos procesos que producen impactos al medio ambiente, pero cada vez más aumenta el empeño por minimizar estos impactos. Así, se percibe una fuerte tendencia a mejorar las políticas ambientales, realizar estudios en materia ambiental y optimizar las líneas de producción en general, utilizando tecnologías limpias y de última generación (Galván Rico *et al.*, 2007).

### 2.1.1.1. La Industria Petrolera

Las grandes empresas petroleras son las principales generadoras de energía para el planeta y constituyen importantes fuentes de ingresos para los países donde radican. Los principales procesos que tienen lugar en las grandes empresas petroleras son: exploración, perforación, producción, refinación, almacenamiento, transporte, distribución y comercialización. Cada proceso genera consecuencias directas sobre el medio ambiente, inherentes a su naturaleza. Dentro de la gran cantidad de problemas ambientales que se desencadenan a partir de estos procesos, se pueden resaltar los siguientes:

- El petróleo crudo es una mezcla extraordinariamente compleja y variable, conformado por un sustrato complejo y heterogéneo, con marcada característica hidrófoba y por tanto insoluble en agua. Sólo el 0,02% del crudo es hidrosoluble pero frecuentemente tóxico.
- La deforestación es común en los procesos de exploración y producción. Esta produce la disminución en la capa vegetal, que asimila el CO<sub>2</sub> y produce oxígeno, lo que afecta el ecosistema.
- Generación de aguas servidas e industriales en todos los procesos. Las aguas servidas causan eutrofización de los lagos, causando una disminución de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua y el aumento de la demanda biológica de oxígeno (DBO). Además, en general, contienen hidrocarburos, fenoles, aguas agrias, salmuera, microorganismos, sulfuros, sólidos suspendidos, sólidos disueltos, sales nitrogenadas, fósforo, metales pesados y altas temperaturas (Tabla 1). Por esta razón, estas aguas deben ser sometidas a monitoreos periódicos ya que estas especies químicas altamente contaminantes, pueden ser introducidas a los terrenos circundantes y a los cuerpos de agua.

- Generación de desechos sólidos y peligrosos en todos los procesos. Los desechos peligrosos son catalizadores gastados, desechos radiactivos, metales pesados, bifenilos policlorados, sedimentos con hidrocarburos, lodos petrolizados, fluidos de perforación y restos de dinamita de la fase exploratoria. Todos estos desechos contaminan los suelos y eventualmente las aguas (Galván Rico *et al.*, 2007).

**Tabla 1.** Composición química de las aguas de formación que se generan en los procesos de producción de petróleo (Oilwatch, 2014)

Compuesto		Características
Sales	Ca, CN, Mg, Mn	Cada compuesto tiene diferentes niveles máximos Se elimina a concentraciones de 150-180.000 mg L <sup>-1</sup>
	Na	Esta agua no es apta ni para el consumo humano ni animal y es letal para las plantas.
	Cl	No son aptas para consumo humano. Son el componente mayor de estas aguas, y las que le hacen enormemente corrosivas.
	S	El nivel máximo aceptado de sulfitos es de 0,5 mg L <sup>-1</sup> . Matan los peces, causan el mal olor y sabor del agua.
Gases	CO, CO <sub>2</sub> , SH <sub>2</sub>	Disminuyen la posibilidad de sobrevivencia de los peces en el agua, lo que aumentará la desnutrición de la población de la zona.
Metales Pesados	Ba, Hg, Ar, Se, Sb, Cr, Cd, Ni, Co, Pb, Mn, V y Zn	Su concentración debe ser inferior a 1 mg L <sup>-1</sup> . Se acumulan en peces y moluscos y pasan a la cadena alimenticia.
Radioactivos	<sup>90</sup> Sr <sup>226</sup> Ra	Se pueden acumular en los peces y moluscos.
Hidrocarburos aromáticos	Benceno, Xileno, Tolueno	La EPA acepta 0,5 mg L <sup>-1</sup> en agua potable. Se recomienda ausencia.
Hidrocarburos poli cíclicos	Antraceno, pireno, fenantreno, benzopirenos	Por su alto riesgo de producir cáncer la tolerancia es 0.

- También se pueden mencionar las llamadas aguas de formación, producidas cuando se extraen los hidrocarburos a partir de reservorios subterráneos, donde el gas y el petróleo extraído, son acompañados por cantidades variables de agua que pueden llegar a presentar una salinidad mucho mayor que la del agua de mar y que contiene restos de hidrocarburos, metales pesados y radioactividad, entre otros.
- Los derrames de crudo, en el medio ambiente (terrestre y marino), constituyen un factor de contaminación y destrucción para el medio ambiente afectado, generando

cambios drásticos del paisaje y alteraciones importantes de los ecosistemas involucrados.

- El plomo ha sido utilizado por muchos años como aditivo en la gasolina en forma de tetraetilo de plomo (TEP) y se transmite a la atmósfera durante la combustión.
- Unos de los sustitutos del plomo en la gasolina es el MTBE (metil-ter-butil-eter), el cual se utiliza para reducir las emisiones de monóxido de carbono, es altamente volátil y soluble en agua. Al evaporarse la gasolina, en las estaciones de servicio o en los puntos de almacenamiento, arrastra al MTBE a la atmósfera. Allí se disuelve en el agua de lluvia, para luego contaminar los acuíferos, los cuales también se pueden contaminar por fugas o derrames en los sistemas de almacenamiento y transporte (Galván Rico *et al.*, 2007).

#### **2.1.1.2. La Industria Cementera**

La industria cementera, es una de las que presenta la mayor capacidad de absorber residuos de otras actividades industriales, ya sea dentro de sus etapas de producción o como adición para la elaboración de materiales basados en cemento (Torres, 2012).

La inclusión de combustibles “alternativos”, provenientes de desechos, para sustituirlos combustibles fósiles y abaratar los costos de producción, ha ido generando impactos en el medio ambiente que se encuentran reflejados en la Tabla 2, los cuales irán en aumento, pues existe un cabildeo muy fuerte por parte de las empresas cementeras transnacionales para incluir los residuos sólidos urbanos en su coctel de residuos (Carrasco y Vargas, 2014).

Entre los inconvenientes que conlleva el uso de residuos, está la presencia de componentes inertes, además de sustancias y elementos químicos que producen daños al medio ambiente y a la salud de los seres vivos (Torres, 2012).

**Tabla 2.** Tipos de contaminantes producidos por las plantas cementeras y afectaciones a la salud humana y el entorno ambiental (Carrasco y Vargas, 2014)

<b>Emisiones Contaminantes</b>	<b>Consecuencias</b>
<b>Óxidos de Nitrógeno (NOx)</b>	Afecciones de la salud humana, lluvia ácida que afecta la fertilidad de los terrenos, la vegetación y los ecosistemas acuáticos.
<b>Dióxido de Azufre (SO2)</b>	Afecciones de la salud humana y lluvia ácida.
<b>Partículas</b>	Afecciones respiratoria de la salud humana.
<b>Talio</b>	Altamente tóxico para los organismos acuáticos, de alta movilidad en el suelo.
<b>Cadmio</b>	Irritación bronquial y pulmonar, disminución de la función pulmonar, disminución de la filtración urinaria proteinuria y litiasis renal, efectos reproductivos como bajo peso, crecimiento intrauterino retardado. Riesgo de cáncer de pulmón.
<b>Plomo</b>	Bioacumulativo, dolor abdominal, vómitos, diarrea y en exposición grave muerte por envenenamiento, toxicidad en la sangre, disminución de las capacidades sensoriales y motoras, retraso en el crecimiento de los niños, toxicidad renal, alteración en la presión sanguínea, efectos reproductivos como disminución de los espermatozoides y el volumen del semen, incrementa los abortos y retraso físico y mental de los lactantes.
<b>Mercurio</b>	Bioacumulativo con gran persistencia medioambiental, sus efectos son: afectaciones gastrointestinales, respiratorias y al sistema nervioso central como alteraciones visuales, ceguera, sordera, disminución de la conciencia, alucinaciones, delirio, tendencias suicidas y muerte. En sus efectos crónicos provoca alteraciones neurológicas y lesiones renales. Afectaciones reproductivas como abortos y malformaciones en los niños.

Si bien el funcionamiento normal de una planta cementera tiene las afectaciones antes mencionadas, la inclusión al proceso productivo de la incineración o procesamiento de residuos sólidos urbanos contribuye a generar mayores grados de contaminación (Carrasco y Vargas, 2014).

### **2.1.1.3. Actividad Portuaria y Transporte Marítimo**

Los puertos son aquellas estructuras acuáticas y terrestres destinadas al tráfico naval así como a las actividades de carga y descarga que en estos ocurren. Incluyendo, los establecimientos industriales vinculados a los terminales marítimos destinados a la transformación o mejora de mercancías o materias primas. Todas estas estructuras provocan, con su instalación y operación, alteraciones de las condiciones en el medio ambiente (Comisión Nacional del Medio Ambiente, 2000).

La localización de un puerto puede causar cambios en los patrones de las corrientes, mareas y en las formaciones litorales, debido a la alteración en la altura y período de las olas. Lo que conlleva, a la erosión costera, drenaje, deposición de sedimentos, cambio en la topografía del fondo o incluso pérdida del fondo (Comisión Nacional del Medio Ambiente, 2000).

Además, su actividad, puede afectar los hábitats costero y marino, y por consecuencia afectar a su biota. Estos impactos son ocasionados por cambios en la calidad del agua, en la hidrología, remoción y contaminación de sedimentos por metales pesados y aceites, entre otros (Comisión Nacional del Medio Ambiente, 2000).

Todos estos cambios mencionados producen alteraciones en las estructuras de las comunidades de organismos marinos y costeros, afectando también la diversidad de especies dentro de las comunidades, donde, las especies más sensibles migran hacia otras áreas o desaparecen y el área afectada empieza a mostrar abundancia en individuos de especies resistentes a las nuevas condiciones (Comisión Nacional del Medio Ambiente, 2000).

## **2.2. Monitoreo de la Contaminación Acuática**

El biomonitoreo costero, es una herramienta de utilidad para determinar el impacto de origen antropogénico sobre el medio marino. En el contexto de los biomarcadores, el biomonitoreo se define como el uso sistemático de las respuestas biológicas que permiten determinar los cambios en el medio y establecer un programa de control de calidad ambiental. En un contexto más general, el término se define como una técnica científica para determinar los impactos ambientales, incluyendo la exposición humana a sustancias químicas naturales y sintéticas, con base al muestreo y análisis de un individuo. Esta estrategia se basa en el conocimiento que se puede tener de los contaminantes que entran en el ambiente de un individuo, dejando en éste marcas que reflejan su exposición. El marcador puede ser la presencia del propio contaminante o la respuesta biológica específica de cualquier sistema de organismo que resulta de la acción de los tóxicos en el individuo (Páez-Osuna y Osuna-Martínez, 2011).

Las ventajas y desventajas de utilizar organismos y otros componentes de los ecosistemas para el monitoreo de la contaminación acuática han sido discutidas por

diversos autores, como es el caso de Páez-Osuna y Osuna-Martínez en el 2011 (Tabla 3).

Para poder evaluar los niveles de contaminación en los ambientes costeros y oceánicos existen tres compartimentos generales: el agua, los sedimentos y la biota. Las mediciones de la mayoría de las sustancias químicas orgánicas e inorgánicas en la columna de agua presentan problemas analíticos y de muestreo, ya que las concentraciones son frecuentemente más bajas que los límites de detección analítico y varían a lo largo del tiempo y con el ciclo de la marea, entrada de agua dulce, estación del año etc. Los análisis en sedimentos superan algunas de esas desventajas: los metales, radionucleidos y otras sustancias orgánicas se asocian y acumulan particularmente en sedimentos finos ricos en materia orgánica y sus concentraciones son altas, fácilmente medibles y menos susceptibles a la contaminación accidental, incluso, los sedimentos ofrecen cierto grado de integración en el tiempo. Sin embargo, esta acumulación es afectada por las características propias de los sedimentos que varían temporalmente y geográficamente. La mayor desventaja de los sedimentos tiene que ver con el hecho de que al medir las concentraciones y especies químicas de

**Tabla 3.** Ventajas y desventajas de estrategias de monitoreo de contaminación en sedimentos y organismos del medio acuático (Páez-Osuna y Osuna-Martínez, 2011)

Estrategia	Ventajas	Desventajas
Sedimentos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muestras poco susceptibles a la contaminación accidental.</li> <li>• Ofrecen un grado de integración en el tiempo.</li> <li>• Niveles de concentración fáciles de cuantificar.</li> <li>• Obtención de valores base para calcular FBC.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La concentración de los contaminantes está en función de las características de tipo de sedimento (e. g. tamaño de partícula, MO, condiciones redox, etc.)</li> <li>• Se obtiene la concentración total y biodisponible, ésta es solo potencial.</li> </ul>
Organismos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Niveles de concentración fáciles de cuantificar.</li> <li>• Ofrecen un grado de integración en el tiempo.</li> <li>• Conocimiento directo de la parte biodisponible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausencia del organismo en el área de biomonitoreo.</li> <li>• Variaciones por procesos fisiológicos, edad, sexo, etc.</li> <li>• Posible impacto en la población del biomonitor.</li> <li>• Dificultades en la identificación de ciertas especies.</li> </ul>

metales, radioisótopos y sustancias orgánicas, no necesariamente se evalúa la disponibilidad biológica de estos. Finalmente, los contaminantes también son acumulados por muchos organismos marinos. Sus concentraciones son fácilmente medibles y proveen una medida de integración en el tiempo (semanas, meses o años), de acuerdo a las especies analizadas; siendo una medida del contaminante biodisponible y así, se puede evaluar sin ambigüedad la fracción de éste y su relevancia directa ecotoxicológica. Tales organismos son llamados biomonitores y se emplean ampliamente para establecer variaciones geográficas o temporales en las concentraciones biodisponibles de contaminantes en las aguas costeras y estuarinas (Páez-Osunay Osuna-Martínez, 2011).

Sin embargo, ha de establecerse una marcada diferencia entre un bioindicador y un biomonitor. Un bioindicador es capaz de corroborar la presencia o ausencia de alguna sustancia o variable ambiental particular; mientras que un biomonitor es capaz de cuantificar dichas variables del sistema en estudio. Por lo que, en principio, todo organismo es un bioindicador potencial del medio en donde se encuentra. Un bioindicador es un organismo que proporciona, con su presencia, información acerca de la calidad del medio que lo rodea; mediante su respuesta fisiológica o conductual ante una amplia gama de sustancias de origen orgánico, inorgánico, natural o de presencia humana (Peña *et al.*, 2005, pg 76).

### **2.2.1. La selección de un biomonitor**

Los biomonitores de metales pesados deben responder a determinadas características requeridas, además de ser acumuladores de metales. El uso de un conjunto de biomonitores permite el reconocimiento de la presencia y la magnitud relativa de las fuentes de metales diferentes. Por ejemplo, un alga de macrófitos responde esencialmente a fuentes de metales disueltos solamente, un alimentador de suspensión como un mejillón responde a fuentes de metales en fases disueltas y en suspensión, y un alimentador de depósito responde a metal disponible en el sedimento (Rainbow, 1995).

La selección de un organismo o conjunto (*suite*) de organismos adecuado es uno de los principales retos en la elaboración de un estudio o biomonitorio. En cuanto a los organismos utilizados, un biomonitor ideal deberá presentar ciertas características deseables. Además, es importante conocer aspectos como su forma de alimentación, historia de vida, época de reproducción, estructura poblacional, etc. Entre las características deseables de un biomonitor están:

- a) Acumular altos niveles del contaminante.
- b) Tener forma de vida sésil/sedentaria o con migración corta dentro del área de estudio.
- c) Presentar amplia abundancia.
- d) Presentar amplia distribución (cosmopolitas).
- e) Ser longevo.
- f) Fácil de muestrear.
- g) Fácil de transportar y manipular.
- h) Presentar una buena relación dosis-respuesta.
- i) Estar disponible a lo largo del año.
- j) Presentar hábitos alimenticios simples.
- k) Soportar una amplia gama de condiciones climáticas y ambientales.
- l) Las especies deben ser bien reconocidas a nivel taxonómico.
- m) Debe haber un buen conocimiento de su historia de vida y biología de la especie.
- n) Los patrones de acumulación en los organismos objetivo, deben reflejarse también en algunas otras especies en el área de estudio.
- o) El organismo debe ser preferentemente de importancia comercial y económica.
- p) La adquisición (recolección y/o compra) de los organismos debe ser rentable.
- q) Las muestras deben ser transportables a nivel internacional sin impedimentos legales (Páez-Osuna, 2011).

Otro aspecto importante a tomar en cuenta, es el uso de especies cosmopolitas en su distribución geográfica, que permita monitorear grandes extensiones del litoral.

De hecho, no es que haya un organismo correcto o incorrecto que pueda ser usado como biomonitor; sino que, la selección de tales especies debe hacerse de acuerdo al contaminante y sitio en particular que se requiere monitorear (Rainbow, 1995, Páez-Osuna y Osuna-Martínez, 2011).

### **2.2.2. Algas como biomonitores**

Las algas son plantas talofitas del reino protista que no poseen raíz, tallo y hojas, capaces de hacer fotosíntesis. Son organismos autótrofos debido a sus contenidos de clorofila. Estos organismos son menos especializados que las plantas terrestres, carecen de un transporte vascular organizado de los materiales elaborados mediante el metabolismo. La red celular de las algas contienen polisacáridos, celulosa y pectinas; con grupos funcionales carboxílicos, fosforílicos, hidroxilos y aromáticos (Etcheverry, 1986; Peña, Palacios, Ospina, 2005).

Existen 4 tipos de algas marinas (Etcheverry, 1986):

- Algas verdes: caracterizadas principalmente por sus pigmentos predominantemente clorofílicos. Son de poca importancia económica, algunas de las especies se emplean en la alimentación del hombre y otras son utilizadas como abono en algunas regiones del mundo.
- Algas pardas: son de color pardo o pardo oscuro, debido a la fucoxantina, pigmento capaz de enmascarar a la clorofila. Son principalmente marinas y de aguas frías. Algunas de ellas tienen un valor industrial en la producción de algina, mientras que otras son utilizadas como alimento. Son las que alcanzan mayor tamaño.
- Algas rojas: tienen diversos colores como rojo brillante, pardo rojizo y negro, esto varía según la proporción de los pigmentos: ficoeritrina (rojo), ficocianina (azul), combinados con la clorofila y carotenos. Tienen importancia industrial en la producción de agar – agar.

- Algas azules: son de color azul, debido a su contenido de ficocianina, pigmento capaz de enmascarar a la clorofila. Constituye el menor porcentaje de especies de algas.

Las algas se encuentran entre los organismos más adecuados para evaluar la contaminación por metales pesados en los ecosistemas acuáticos. A menudo se han utilizado como bioindicadores de contaminación por metales pesados en agua de mar debido a su naturaleza sésil, longevidad, capacidad de acumulación de metales y presencia en sitios propensos a la contaminación (Wallenstein *et al.*, 2008).

Los efectos antropogénicos afectan la calidad del agua y por ende la producción algal. En la mayoría de las algas, la contaminación acuática trae como consecuencia la reducción de la biomasa algal de especies no adaptadas para tolerar estas nuevas condiciones y por consiguiente, la disminución de la productividad del sistema. En ciertos casos, estas condiciones pueden favorecer la proliferación de otras especies de algas resistentes a la contaminación que pueden convertirse en indicadores de condiciones ambientales en los ecosistemas acuáticos (Peña *et al.*, 2005, pg 41).

Un inconveniente con el uso de estos organismos es que cualquier factor que tiende a alterar la tasa de crecimiento, tales como intensidad de la luz, la temperatura, etc., puede por lo tanto alterar su eficacia como bioindicadores. Otro problema es el de la contaminación por partículas finas que se adhieren a la superficie de las algas. Sin embargo, a pesar de estos problemas, el uso de macroalgas y otros organismos como bioindicadores es la mejor opción disponible cuando se requiere información sobre la biodisponibilidad de los contaminantes (Wallenstein *et al.*, 2008).

Debido a su conformación, las macroalgas pueden acumular metales pesados de su entorno, pudiendo alcanzar contenido de elementos traza de varios órdenes de magnitud más elevados que el agua en la que habitan. En este sentido, las algas marinas pueden extraer los metales de las corrientes de agua de dos maneras (Peña *et al.*, 2005):

- I. Por adsorción del ión metálico en la pared externa de la pared celular, generando complejos. Este proceso es rápido y reversible.
- II. Por incorporación de los metales mediante el metabolismo celular, almacenando los metales en el citoplasma. Este proceso es lento.

Las algas son generalmente consideradas como indicadores biológicos útiles de cadmio en solución, la presencia de niveles elevados de hierro y / o manganeso en el agua puede reducir significativamente la absorción de cadmio. Esto se cree que ocurre como resultado de la competencia entre los metales para los sitios de unión celulares (Denton *et al.*, 2006).

La bioacumulación de metales pesados en las algas, en general, varía según el tipo, de acuerdo a la información suministrada por Eisler (2010) en el compendio de metales traza y biota marina, así como los obtenidos por diversos autores (Manivannan *et al.*, 2008; Kumar *et al.*, 2009; Sánchez-Rodríguez *et al.*, 2001), cuyos resultados se muestran en la Tabla 4. Las algas marinas muestran en general una concentración variada de Cd, Cr, Fe, Pb, Mn y Zn. Las algas verdes son capaces de acumular Cr, Cu, Fe, Zn, Ni y Hg. Por su parte, las algas pardas tienden a acumular metales como Pb. Las algas rojas suelen presentar altas concentraciones de Cd, Cu, Fe y Zn (Eisler, 2010).

### **2.2.3. Esponjas como biomonitores**

Estos organismos multicelulares son sésiles y acuáticos, con una o más cavidades del cuerpo forrado en parte o casi totalmente por las células flageladas con cuello. Las esponjas poseen numerosos poros en las paredes del cuerpo a través de los cuales pasa el agua, y uno o más poros más grandes a través de los cuales sale. En general, las esponjas tienen un esqueleto calcáreo, córneo o silíceo. Las esponjas se han propuesto como bioindicadores, debido a la capacidad de acumular metales pesados (Eisler, 2010).

**Tabla 4.** Concentración de metales traza (mg kg<sup>-1</sup>) en algas marinas en diferentes localidades internacionales

Elemento	Organismo	Concentración	Referencia (Eisler, 2010)	Nº Especies/Localidad	Concentración	Referencia
<b>Cd</b>	Chlorophyceae; 5 especies	8,3 - 16,3	Sivalingam, 1978	ND / India	0,015 – 0,030	Manivannan <i>et al.</i> , 2008
	Phaeophyceae; 4 especies	5,6 - 13,8		5 / India	1,19 – 31,55	Kumar <i>et al.</i> , 2009
	Rhodophyceae, 10 especies	3,7 - 13,2				
	Rio Tinto estuary, Spain	Max. 7,4	Stenner y Nickless, 1975			
	<i>Ulva lactuca</i>	1,3 - 1,5	Orduna-Rojas y Longoria-Espinoza, 2006			
	<i>Padina sp</i>	0,07 - 0,26	Denton <i>et al.</i> , 2006			
<b>Cr</b>	<i>Avicennia marina</i>	<1,0 - 4,0	Preda and Cox, 2002	14 / México	0,99 – 36,2	Sanchez-Rodriguez <i>et al.</i> , 2001
	<i>Ulva lactuca</i>	10,5 - 45,7	Kamala-Kannan <i>et al.</i> , 2008	ND / India	0,308 – 1,378	Manivannan <i>et al.</i> , 2008
<b>Cu</b>	<i>Ulva sp</i>	1,7 - 3,8	Perez <i>et al.</i> , 2007			
	<i>Ulva compressa</i>	4,2 - 6,1	Andrade <i>et al.</i> , 2006			
	<i>Avicennia marina</i>	16,0	Chen <i>et al.</i> , 2003			
<b>Fe</b>	<i>Porphyra columbina</i>	213,0 - 440,0	Perez <i>et al.</i> , 2007	14 / México	120 - 21400	Sanchez-Rodriguez <i>et al.</i> , 2001
	<i>Ulva sp.</i>	201,0 - 532,0				
	<i>Ulva lactuca</i>	500,0 - 1500,0	Orduna-Rojas y Longoria-Espinoza, 2006			
<b>Pb</b>	<i>Ulva sp</i>	0,8 - 1,7	Perez <i>et al.</i> , 2007	5 / India	5,68 – 37,71	Kumar <i>et al.</i> , 2009
	<i>Ulva lactuca</i>	94,0 - 259,0	Orduna-Rojas y Longoria-Espinoza, 2006			
<b>Mn</b>	<i>Ulva sp</i>	8,1 – 51,4	Perez <i>et al.</i> , 2007	ND / India	0,378 – 11,22	Manivannan <i>et al.</i> , 2008
	<i>Avicennia marina</i>	4,0 - 163,0	Preda y Cox, 2002			
<b>Hg</b>	<i>Spartina alterniflora</i>	Max, 0,001	Windom <i>et al.</i> , 1976	5 / India	0,003 – 0,047	Kumar <i>et al.</i> , 2009
<b>Ni</b>	<i>Ulva sp</i>	1,0 - 4,1	Perez <i>et al.</i> , 2007	14 / México	ND – 200	Sanchez-Rodriguez <i>et al.</i> , 2001
	<i>Sargassum sp</i>	0,9 - 15,6	Eisler, 1981	ND / India	0,063 – 0,439	Manivannan <i>et al.</i> , 2008
<b>Zn</b>	<i>Ulva sp</i>	17,4 - 31,3	Perez <i>et al.</i> , 2007	14 / México	8 – 81	Sanchez-Rodriguez <i>et al.</i> , 2001
	<i>Ulva lactuca</i>	98,0 - 547,0	Orduna-Rojas y Longoria-Espinoza, 2006	ND / India	0,159 – 1,870	Manivannan <i>et al.</i> , 2008

ND: Información no disponible

Las esponjas o poríferas son elevadamente vulnerables a la contaminación por metales pesados, debido a que filtran la mayor parte del agua (0,002 – 0,84 mL/s/cm<sup>3</sup> tejido de esponja). Estos invertebrados alimentados por filtración se encuentran en los biotopos de roca sublitoral donde están expuestos a los efectos antropogénicos. Los metales pesados pueden poner en riesgo la biota sublitoral a diversos niveles, dependiendo de la concentración de los metales y la fisiología del organismo. Incluso los metales en baja concentración pueden dar lugar a efectos adversos en la vida temprana de la esponja como en larva y fase juvenil (Melawaty *et al.*, 2014).

Las esponjas tienen mayor capacidad de filtración en comparación con otras especies y son capaces de procesar miles de litros de agua de mar por hora. Las comunidades de esponjas son sensibles a los trastornos, pero pueden ser estables en tiempos prolongados, haciéndolos adecuados para la vigilancia biológica de metales pesados. La capacidad de la esponja en la acumulación de metales pesados depende de los tipos de metal y las especies de esponjas (Melawaty *et al.*, 2014).

En el compendio realizado por Eisler (2010) de los trabajos de diferentes autores (Denton *et al.*, 2006; Leatherland y Burton, 1974; Bernhard y Zattera, 1975; Lowman *et al.*, 1966; Jenkins, 1980; Cebrian *et al.*, 2003 y 2007; Culkin y Riley, 1958; Rao *et al.*, 2006) cuya información resumida se muestra en la Tabla 5, se hace un análisis de las tendencias del contenido de metales pesados en diferentes especies de esponjas marinas, donde los metales que presentaron mayor concentración, en general, son el Fe y el Cu. Sin embargo se reportó en otros estudios (Rao *et al.*, 2009; Siahaya *et al.*, 2013; Patel *et al.*, 1985; Müller *et al.*, 1998; Pérez *et al.* 2004) que algunas especies, en sitios expuestos a la contaminación antropogénica como el Mar Mediterráneo son capaces de acumular Cd, Cu, Fe, Hg y V (Pérez *et al.*, 2004); otras especies son capaces de acumular Cd, Co, Cr, Fe, Pb, Ni y Zn (Patel *et al.*, 1985).

**Tabla 5.** Concentración de metales pesados (mg kg<sup>-1</sup>) en esponjas marinas en diferentes localidades internacionales

Elemento	Organismo	Concentración	Referencia (Eisler, 2010)	Organismo	Concentración	Referencia
<b>Cd</b>	Guam, 11 especies	0,13-0,86	Denton <i>et al.</i> , 2006	<i>Haliclona tenuiramosa</i> ; India	0,07 – 0,15	Rao <i>et al.</i> , 2009
	<i>Halichondria panicea</i>	0,85	Leatherland y Burton, 1974	<i>Callispongia sp</i> ; Indonesia	0,012	Siahaya <i>et al.</i> , 2013
	Esponjas	1,2-4,5	Bernhard y Zattera, 1975	2 esponjas; India	< LOD – 225	Patel <i>et al.</i> , 1985
				<i>Suberties domucula</i> ; Croacia	0,29 – 7,00	Müller <i>et al.</i> , 1998
<b>Cu</b>	Esponjas	8,5-31,0	Lowman <i>et al.</i> , 1966	7 esponjas; Francia	0,2 – 58,1	Pérez <i>et al.</i> 2004
	<i>Crambe crambe</i> , España	<20,0 - 280,0	Cebrian <i>et al.</i> , 2003	2 esponjas; India	0,49 – 1,93	Rao <i>et al.</i> , 2009
	Esponjas; 3 especies	13,0-34,0	Jenkins, 1980	2 esponjas; India	<15	Patel <i>et al.</i> , 1985
	<i>Chondrosia reniformis</i>	8,2-11,3	Cebrian <i>et al.</i> , 2007	7 esponjas; Francia	9,4 – 151,6	Pérez <i>et al.</i> 2004
	<i>Crambe crambe</i>	9,1-42,2				
	<i>Phorbas tenacior</i>	34,0-91,0				
	<i>Dysidea avara</i>	97,4-299,3				
<b>Cr</b>				<i>Callispongia sp</i> ; Indonesia	0,28	Siahaya <i>et al.</i> , 2013
				2 esponjas; India	< LOD – 2000	Patel <i>et al.</i> , 1985
<b>Fe</b>	<i>Halichondria panicea</i>	4040,0	Culkin y Riley, 1958	<i>Haliclona tenuiramosa</i> ; India	54,78 – 927	Rao <i>et al.</i> , 2009
	<i>Petrosia testudinaria</i>	305,5 vs. 66,3	Rao <i>et al.</i> , 2006	2 esponjas; India	225 – 3250	Patel <i>et al.</i> , 1985
<b>Pb</b>				7 esponjas; Francia	351 – 9226	Pérez <i>et al.</i> 2004
	<i>Chondrosia reniformis</i>	1,5-2,1	Cebrian <i>et al.</i> , 2007	<i>Callispongia sp</i> ; Indonesia	0,039	Siahaya <i>et al.</i> , 2013
	<i>Crambe crambe</i>	0,3-1,8		2 esponjas; India	<50	Patel <i>et al.</i> , 1985
	<i>Phorbas tenacior</i>	0,5-0,8		7 esponjas; Francia	0,4 -13,7	Pérez <i>et al.</i> 2004
	<i>Dysidea avara</i>	0,1-0,8				
	<i>Crambe crambe</i>	<60,0 - 130,0	Cebrian <i>et al.</i> , 2003			
	Guam; 11 especies	0,25-8,1	Denton <i>et al.</i> , 2006			
	<i>Petrosia testudinaria</i>	no data - 0,3	Cebrian <i>et al.</i> , 2003			
<b>Hg</b>	<i>Halichondria panicea</i>	0,33	Leatherl y Burton, 1974	7 esponjas; Francia	0,2 – 1,7	Pérez <i>et al.</i> 2004
<b>Ni</b>	<i>Halichondria sp</i>	22,0	Jenkins, 1980	<i>Haliclona tenuiramosa</i> ; India	1,62 – 8,14	Rao <i>et al.</i> , 2009
	<i>Petrosia testudinaria</i>	5,0 vs. 4,0	Rao <i>et al.</i> , 2006	2 esponjas; India	< 15 – 2250	Patel <i>et al.</i> , 1985
<b>Zn</b>	<i>Halichondria panicea</i>	89,0-152,0	Ireland, 1973	<i>Callispongia sp</i> ; Indonesia	0,213	Siahaya <i>et al.</i> , 2013
	Esponjas	63,0-180,0	Lowman <i>et al.</i> , 1966	2 esponjas; India	50 – 575	Patel <i>et al.</i> , 1985
	<i>Petrosia testudinaria</i>	0,6 vs. No data	Rao <i>et al.</i> , 2006	<i>Suberties domucula</i> ; Croacia	28,25 – 38,97	Müller <i>et al.</i> , 1998
			7 esponjas; Francia	0,8 - 49,7	Pérez <i>et al.</i> 2004	

\* LOD: Límite de detección

#### **2.2.4. Los sedimentos como indicadores de contaminación**

Los sedimentos son partículas sólidas no consolidadas, sobre los cuales actúan los procesos de meteorización y erosión, procesos químicos y bioquímicos a través de soluciones ricas en determinadas especies químicas y por la acumulación de organismos y restos de plantas (Komar, 2007).

Los sedimentos son considerados como indicadores sensibles de la contaminación en ambas tendencias, espacial y temporal, para la vigilancia del medio marino. La absorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos por sedimentos marinos hace que sean una herramienta preciosa para valorar y evaluar la calidad del agua y la migración de contaminantes en el medio marino (Koigoora *et al.*, 2012).

Los sedimentos se prefieren como una herramienta de monitoreo, ya que generalmente muestran una menor variación en un corto período de tiempo que los metales disueltos en columnas de agua superficiales. Aunque la concentración total de metal es una pieza valiosa de información y nos dice acerca de la acumulación integrada de metales en los sedimentos en un cierto período de tiempo, es sin, embargo, insuficiente para predecir la movilidad, la biodisponibilidad y la toxicidad potencial de los metales en la evaluación del peligro. El destino de los metales en los sedimentos es dependiente en gran medida de su especiación fisicoquímica y condiciones ambientales, tales como redox, pH, salinidad y temperatura (Pan *et al.*, 2011).

La determinación de la concentración y distribución de los metales en sedimentos es una manera eficaz para comprender la contaminación de metales pesados en los ecosistemas marinos debido a que los sedimentos son un depósito para metales y puede proporcionar registros históricos de entrada de metales (Pan *et al.*, 2011).

Aunque la cantidad de los posibles elementos tóxicos unido a los sedimentos se basa en la composición mineralógica, estado de reducción / oxidación, adsorción / desorción, y el transporte físico, el principal factor que influye en la distribución de PTE es el tamaño de grano de los sedimentos (Koigoora *et al.*, 2012).

Las partículas de grano fino también pueden actuar como portadores eficaces de posibles elementos tóxicos a la columna de agua y por lo tanto elevar sus concentraciones en los sedimentos. El material de tamaño de la arcilla (<0,004 mm) representa la fracción principal en la que la concentración de estos tóxicos es mayor, debido a la gran relación superficie-área a volumen. También se cree que mientras las partículas son más finas, es mayor la afinidad por la unión a la misma y existe una mayor propiedad de intercambio catiónico que sirve como un anfitrión para los contaminantes. Los posibles elementos tóxicos acumulados son absorbidos por los animales que habitan el fondo y sus concentraciones se observan en aumento en sus tejidos (Koigoora *et al.*, 2012).

#### **2.2.4.1. Clasificación de los sedimentos**

De acuerdo con Hallsworth (1999), los sedimentos se pueden clasificar según: su origen; procesos de meteorización físicos, químicos y biológicos; y tamaño de los clastos o cristales (composición desconocida). La clasificación en detalle se describe en la Tabla 6.

#### **2.2.4.2. Sedimentos Marinos**

El sedimento marino se define como un agregado no consolidado de un número incalculable de partículas insolubles de materia, que han sido atraídos al fondo de los océanos y mares por los agentes de transporte. Los sedimentos sirven como receptor de sustancias incorporadas en la columna de agua, por lo tanto, el análisis químico de los mismos es muy útil para la detección de ciertos contaminantes en los sistemas acuáticos (Castillo, 2008).

Los sedimentos oceánicos son heterogéneos en relación a su composición y también muestran un considerable grado de variación geográfica, por lo tanto, se encuentran diversos tipos de componentes que los integran (Villares *et al.*, 2001).

#### **2.2.4.2.1. Componentes de los sedimentos marinos**

El conocimiento de los niveles de metales pesados en los sedimentos es importante debido a que pueden actuar como una fuente de contaminantes para los organismos. También es posible que un organismo pudiera verse afectado por un compuesto perjudicial, pero debido a que se excreta rápidamente por el organismo, no será detectado. El análisis de sedimentos ofrece varias ventajas sobre el análisis de agua: las concentraciones de sedimentos dan una imagen integrada y estable de la contaminación con el tiempo y los procedimientos analíticos dan mejores resultados a menor costo debido a las concentraciones más altas en las muestras de sedimento. Por otro lado, deben tenerse en cuenta numerosos factores que afectan a los niveles de metales en los sedimentos. Estos incluyen: la textura, el contenido de óxido de hierro, materia orgánica, etc., que deben ser consideradas antes de llegar a conclusiones sobre las concentraciones de metales que se encuentran (Villares *et al.*, 2001).

Generalmente, las características físicas y químicas de los sedimentos marinos son considerablemente diferentes a los sedimentos terrestres. Los sedimentos marinos dragados contienen proporciones muy altas de materia orgánica, carbonatos, sulfuros y cloruros. Además, los sedimentos tienen, comparativamente, grandes contenidos de partículas finas, tales como limo y arcilla, y exhiben altos valores de alcalinidad. Estas características únicas influyen directamente en la movilidad de los metales pesados. La materia orgánica se combina con los metales pesados, formando complejos metal-orgánicos que son muy estables. La alta proporción de carbonatos contribuye a la alta capacidad de alcalinidad y tampón de los sedimentos, y, como consecuencia, se requieren grandes cantidades de ácidos para extraer los metales (Yoo *et al.*, 2013).

**Tabla 6.** Clasificación de los Sedimentos según Hallsworth (1999)

<b>Clasificación</b>	<b>Tipo</b>	<b>Descripción</b>
<b>Origen</b>	Autóctonos	Las partículas que conforman los sedimentos son derivados de la cuenca depositacional. Se incluyen sólidos que cambian por precipitación química y biológica en las aguas del ambiente depositacional como depósitos orgánicos, depósitos residuales y precipitados químicos.
	Alóctonos	Son partículas terrígenas que pertenecen al exterior del medio depositacional. Los sedimentos alóctonos pueden ser arcillas, arenas y gravas. (Moreau, 2013)
<b>Procesos de meteorización físicos, químicos y biológicos</b>	Terrígenos o clásticos silíceos	Como gravas, arenas, limos y lutitas
	Sedimentos biogénicos, bioquímicos y orgánicos	Incluyen carbonatos, fosfatos, carbón.
	Sedimentos químicos	Como evaporitas, sedimentos ferruginosos y chert precipitado.
	Sedimentos volcanoclásticos	Tal como cenizas, hialoclastitas, arenas y conglomerados volcánicos.
<b>Tamaño de los clastos o cristales (composición desconocida)</b>	Sedimentos clásticos	Se pueden clasificar de acuerdo al tamaño de grano (Tabla 7). Las clases son definidas de la misma manera que los sedimentos siliciclásticos. Las principales subdivisiones según el tamaño de grano son: ~ Más del 25% de los clastos mayores de 2 mm son gravas. ~ Clastos predominantemente de 32 $\mu\text{m}$ a 2 mm, con menos del 75% de clastos más pequeños que 32 $\mu\text{m}$ y menos del 25% de granos mayores a 2 mm son arenas. ~ Más del 75% de los clastos menores a 32 $\mu\text{m}$ son de grano muy fino o arcilloso.
	Sedimentos cristalinos	Los sedimentos compuestos de cristales pueden ser clasificados de acuerdo al tamaño del cristal: ~ Un sedimento con cristales entre 32 y 250 $\mu\text{m}$ son sedimentos de cristales finos. ~ Un sedimento con cristales menores a 4 $\mu\text{m}$ son sedimentos criptocristalinos.

**Tabla 7.** Esquema de tamaño de grano del Servicio Geológico Británico (BGS) Hallsworth (1999)

Tamaño de clastos o cristales (mm)	Clastos Sedimentarios	
256	Bloques (Cantos)	G R A V A
64	Cantos (Guijarros)	
16	Guijarros	
4	Gránulos	
2	Muy gruesa	A R E N A
1	Gruesa	
0,5	Media	
0,125	Fina	
0,064	Muy fina	
0,032	Limo	L O D O
0,004	Arcilla	

Las características químicas de los sedimentos depende principalmente de la localidad y, tanto las propiedades litogénicas como las actividades antropogénicas definen la composición de los sedimentos (Díaz - Naveas y Frutos, 2010). Sin embargo, en general, los elementos Cd, Cr, Cu, Ni y Pb se encuentran en niveles de trazas, tal como se observa en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Concentración de metales pesados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en sedimentos marinos en diferentes localidades internacionales

Localidad	Cd	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn	Referencia
China	0,99	19,24	113,01	24,54	27,24	59,82	Yuang <i>et al.</i> , 2004
Arabia Saudí, Mar Rojo	1,23	112	9,61	45,2	8,48	57,2	Usman <i>et al.</i> , 2013
Corea del Sur	2,8	93,3	----	53,7	13	197,5	Yoo <i>et al.</i> , 2013
España	2,5	336	----	117	----	649	Morillo <i>et al.</i> , 2004

### **2.3. Valores de línea base como valores de referencia**

Los valores basales expresan el límite superior del rango normal de concentración de cubierta, como una función de una estadística predefinida, el rango de variabilidad natural asociada con los niveles de fondo de ciertos elementos o compuestos a nivel regional (Micó *et al.*, 2007).

Los valores de referencia se pueden utilizar para evaluar el grado de contaminación ocasionada por las actividades humanas (Micó *et al.*, 2007).

En la Tabla 9, se muestran resultados de algunos estudios realizados para obtener valores de línea base de metales pesados en diferentes especies de esponjas y algas a nivel internacional.

Aunque los estudios citados se han obtenido con diferentes especies, para las esponjas, se pueden observar intervalos de concentración comparables de Cu en la Antártida y en el Mar Rojo; en la Antártida se han documentado valores de concentración mayores de Cd y Pb que el Mar Rojo, a pesar de que la Antártida es una zona que se considera prístina, y que en la zona del Mar Rojo correspondiente a Arabia Saudí, que presenta un crecimiento industrial en los últimos años, se observe el mayor intervalo de concentración de Zn.

En el caso de las algas y considerando el efecto de la especie, se observa que metales como Cd, Cu, Fe y Pb presentan concentraciones mayores en la Antártida que en el Atlántico; para Ni y Cr, se reportaron concentraciones comparables; y para Mn y Zn, se reportan menores concentraciones en la Antártida que en el Atlántico. Además, en la Antártida se ha señalado que los metales Cr, Cu, Fe y Zn han conservado concentraciones comparables en el tiempo entre los años 2002 y 2004; aunque

**Tabla 9.** Contenido natural de metales pesados en esponjas y algas marinas (mg kg<sup>-1</sup>)

Elemento	Esponjas Marinas			Algas marinas		
	Nº Especies/Localidad	Concentración	Referencia	Nº Especies/Localidad	Concentración	Referencia
Cd	9 / Mar Rojo, Arabia Saudí 3 / Antártida	0,03 - 0,75 8 - 42	Pan <i>et al.</i> , 2011 Negri <i>et al.</i> , 2006	4 / Océano Atlántico	0,29 - 1,19	Wallestein <i>et al.</i> , 2009
				11 / Antártida	< 0,1 - 10,4	Farías <i>et al.</i> , 2002
				6 / Antártida	< 0,1 - 2,4	Vodopivez <i>et al.</i> , 2004
Cr				11 / Antártida	1,8 - 11,1	Farías <i>et al.</i> , 2002
				6 / Antártida	1,6 - 12,2	Vodopivez <i>et al.</i> , 2004
Cu	9 / Mar Rojo, Arabia Saudí 3 / Antártida	4,5 - 22,7 3,8 - 22,1	Pan <i>et al.</i> , 2011 Negri <i>et al.</i> , 2006	4 / Océano Atlántico	0,95 - 3,26	Wallestein <i>et al.</i> , 2009
				11 / Antártida	1,0 - 15,2	Farías <i>et al.</i> , 2002
				6 / Antártida	< 0,2 - 10,0	Vodopivez <i>et al.</i> , 2004
Fe				4 / Océano Atlántico	24,4 - 84,8	Wallestein <i>et al.</i> , 2009
				11 / Antártida	23,6 - 3095	Farías <i>et al.</i> , 2002
				6 / Antártida	32 - 1630	Vodopivez <i>et al.</i> , 2004
Pb	9 / Mar Rojo, Arabia Saudí 3 / Antártida	0,27 - 2,07 0,1 - 7,0	Pan <i>et al.</i> , 2011 Negri <i>et al.</i> , 2006	4 / Océano Atlántico	0,09 - 0,18	Wallestein <i>et al.</i> , 2009
				11 / Antártida	< 0,6 - 1,57	Farías <i>et al.</i> , 2002
				6 / Antártida	< 0,6 - 8,7	Vodopivez <i>et al.</i> , 2004
Mn				4 / Océano Atlántico	11,45 - 27,95	Wallestein <i>et al.</i> , 2009
				11 / Antártida	0,33 - 6,54	Farías <i>et al.</i> , 2002
Hg	9 / Mar Rojo, Arabia Saudí	16,2 - 226*	Pan <i>et al.</i> , 2011	4 / Océano Atlántico	< 0,005 - 0,01	Wallestein <i>et al.</i> , 2009
Ni				4 / Océano Atlántico	1,00 - 6,65	Wallestein <i>et al.</i> , 2009
				11 / Antártida	1,80 - 8,76	Farías <i>et al.</i> , 2002
Zn	9 / Mar Rojo, Arabia Saudí 3 / Antártida	5,6 - 179,6 22 - 86	Pan <i>et al.</i> , 2011 Negri <i>et al.</i> , 2006	4 / Océano Atlántico	9,85 - 17,06	Wallestein <i>et al.</i> , 2009
				11 / Antártida	< 0,1 - 15,0	Farías <i>et al.</i> , 2002
				6 / Antártida	< 0,1 - 13,3	Vodopivez <i>et al.</i> , 2004

\* Concentración reportada en µg kg<sup>-1</sup>.

Vodopivec *et al.* (2004) reportaron concentraciones menores de Cd que las que habían reportado anteriormente Farías *et al.* (2002) en la Antártida.

## **2.4. Zona de estudio**

La zona de estudio seleccionada está constituida por el territorio entre Píritu y El Parque Nacional Mochima, que se encuentra en la costa norte venezolana en el Estado Anzoátegui y el Estado Sucre, así como Isla de Aves (Dependencia Federal), en el Mar Caribe.

### **2.4.1. Geología de la zona de estudio**

#### **2.4.1.1. Isla de Aves**

Siendo Isla de Aves uno de los territorios de Venezuela menos expuestos a la contaminación por metales, pudiera presentar valores prístinos de concentración y representar una zona adecuada en búsqueda de valores naturales o de línea base en biota, útiles para estudios de evaluación ambiental en el país.

Esta isla se encuentra en el Mar Caribe, al noreste de la costa venezolana, aproximadamente a 666 km de La Guaira y a 509 km al norte de la isla de Margarita. Es el punto más septentrional del territorio venezolano (Dirección de Geografía y Cartografía de la Fuerza Armada, 2002). Sus coordenadas geográficas son 15°41'00"N/63°37'00"O. Al referirla a otras islas del Caribe, se le ubica aproximadamente a 200 km al oeste de Dominica y Guadalupe y a 350 km al suroeste de Puerto Rico (Ministerio del Poder Popular para la Defensa).

El área de ésta isla es de 0,37 km<sup>2</sup> y la altitud máxima es de 3m. La isla tiene un clima árido y la temperatura varía entre los 25,5 - 28 °C. Por situarse en el cinturón de formación de ciclones tropicales, está sometida durante todo el año a la acción de los vientos alisios y a escasas precipitaciones (Dirección de Geografía y Cartografía de la

Fuerza Armada, 2002). Está compuesta principalmente de arena y unas pequeñas dunas que se forman debido a la acción del viento. A consecuencia de la rigurosidad del clima, su ubicación con respecto al nivel del mar y la alta frecuencia de ciclones, el desarrollo de vegetación es escaso, observándose solo algunas especies rastreras. Sus suelos registran bajos contenidos de materia orgánica y baja capacidad de retención de humedad, lo cual los hace de muy mala calidad para cualquier tipo de producción agrícola (Ministerio del Poder Popular para la Defensa).

La única infraestructura que se encuentra en la isla es una Base Militar de la Armada Bolivariana de Venezuela, levantada sobre pilotes para protegerla de la marea (Ministerio del Poder Popular para la Defensa).

Desde el punto de vista de la investigación científica, la isla representa una posición estratégica, para realizar estudios sobre parámetros fisicoquímicos del agua, composición del sedimento, nivel medio del mar, estudios meteorológicos geofísica, teledetección, sismología (Dirección de Geografía y Cartografía de la Fuerza Armada, 2002). Adicionalmente, esta isla constituye una de las principales áreas de desove de la tortuga verde (*Chelonia mydas*), y también es un área de descanso y reproducción de aves marinas (Dirección de Geografía y Cartografía de la Fuerza Armada, 2002).

Hasta la fecha, no se han reportado valores de concentraciones de metales pesados en biota marina de Isla de Aves, excepto para una muestra de *P. gymnospora*, en la cual se encontraron niveles de metales pesados menores que los determinados en la misma especie de la costa central del país (Camaray, 2012).

Sin embargo, la geología de Isla de Aves ha sido ampliamente estudiada. En 1955, Zuloaga realizó las primeras descripciones de las rocas que afloran en la isla. Posteriormente, Maloney *et al.* (1966) describieron las unidades litológicas de Isla de Aves, sin asignarle nombres.

Gallovich y Aguilera (1970), realizaron reconocimientos geofísicos en la isla utilizando sísmica de refracción, estableciendo tres unidades litológicas: una primera unidad geosísmica, de entre 1 y 25 m de profundidad, constituida de sedimentos calcáreos no consolidados; una segunda unidad geosísmica, de entre 20 y 50 m de profundidad, constituida de sedimentos calcáreos más o menos compactados y litificados y una tercera unidad geosísmica, de 18 m de profundidad, constituida de sedimentos calcáreos muy compactados y litificados. También describieron una unidad base, constituida de rocas ígneas y metamórficas.

Pantin (1972) realizó un estudio geológico de sedimentos calcáreos de Isla de Aves, utilizando los términos “Calcarenita de Isla de Aves” y “Caliza de El Mástil” para nombrar las unidades litológicas.

Schubert y Laredo (1984), hicieron una revisión de los aspectos geológicos de Isla de Aves. De acuerdo con este estudio, la geología de Isla de Aves puede ser descrita por:

- **Rocas Calcáreas:** Las rocas más viejas sobre Isla de Aves afloran en la parte nororiental, en donde forman una plataforma pequeña y plana de roca de playa de color gris en la superficie, la cual se extiende desde el nivel del mar hasta aproximadamente 1 m de elevación. Esta roca contiene una gran cantidad de coral y fragmentos de caparazón. Petrográficamente, consiste de fragmentos redondeados (con diámetro entre 0,2 y 2 mm) de corales, algas, pelecípodos, gastrópodos y esponjas, cementados por calcita peloidal, con algunas costras de calcita dentro de las cavidades. El contenido de  $\text{CO}_3^{2-}$  es de 99,7% y el residuo insoluble consiste en espículas de esponjas. Un fragmento de coral perteneciente a la roca de playa mostró trabéculas engrosadas y calcita cristalina dentro de las cavidades. Esto puede ser interpretado como cambios biogenéticos incipientes, tal vez por exposición subaérea. Se encuentra una roca de playa más joven, al norte, sur, este y sureste de la isla. Dos facies pueden ser reconocidas en esta roca de playa: una

conformada por arena gruesa con corales y caparazones más grandes; y una facies similar, conformada por abundantes corales y caparazones. Petrográficamente, esta roca de playa consiste en fragmentos redondeados (diámetros entre 0,5 y 3 mm) de corales, pelecípodos, algas y esponjas. Estos fragmentos están cementados por empalizadas de aragonita, y calcita peloidal, la cual también se encuentra dentro de las cavidades. El contenido de  $\text{CO}_3^{2-}$  está entre 99 y 99,7% y el residuo insoluble consiste en espículas de esponjas.

- **Sedimentos calcáreos no consolidados:** están conformados por: a) conglomerados de caparazones y corales en forma de guijarros que pueden encontrarse en el sector central de la costa norte y al sur, sureste y suroeste y que cubre parte de la plataforma de la roca de playa de la isla; b) arena conglomerada, que se encuentra a entre 1 y 2 m sobre la arena de playa como terraza, conformando la parte más alta de la isla y contiene un promedio de  $407 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{PO}_4^{3-}$ ; y c) arena de media a gruesa, que se encuentra en la mayoría de las playas formando un istmo estrecho en la parte central de la isla y está conformada por arena que consiste en fragmentos de caparazón, algas calcáreas, corales espinas equinodermas, y tiene un contenido de  $\text{CO}_3^{2-}$  por encima del 99%.
- **Rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias exóticas:** tienen un tamaño de partícula entre los 2 mm y los 26 cm. Estas rocas consisten en: a) rocas andesíticas y faneríticas de color gris, gris oscuro, gris azulado y gris purpura con fenocristales de acromatía, cuarzo, biotita y feldespato; b) caliza o mármol gris; c) caliza que consiste en fragmentos alterados de caparazón y coral cementados e incrustados en caliza marrón.

Méndez (1983; 2006) describe los procesos de acreción de carbonatos en Isla de Aves desde el Sangamon, así como la formación del arrecife frageante. De acuerdo a estos trabajos, Isla de Aves es una isla coralina formada durante el Holoceno. Ella está formada por arenas calcáreas retenidas y dispuestas en equilibrio entre la sedimentación y la erosión, y por el arrecife frageante que se ha desarrollado desde un

basamento calcáreo. Isla de Aves está asentada en las calizas del Sangamon que representa la transgresión marina ocurrida hace 125000 años, en la cual el nivel del mar subió hasta 6 m por encima del nivel actual. Sobre el tope del Sangamon más cercano a la superficie del mar se inició la formación del arrecife frageante. A medida que el nivel del mar ha aumentado, el arrecife ha mantenido su tasa de crecimiento. Nunca tuvo una extensión mayor. El Arrecife frageante está compuesto por una asociación de corales hematípicos hexacorarios y algas rojas que dan lugar a la litificación y son la razón de su gran dureza. El arrecife protege a Isla de Aves y mantiene el equilibrio erosión – sedimentación (Méndez, 1983; Méndez, 2006).

Camposano *et al.* (2005) realizaron la caracterización química y mineralógica de sedimentos de Isla de Aves, cuyos resultados se muestran en la Tabla 10, junto a la composición de rocas calcáreas sedimentarias y sedimentos calcáreos de mar profundo reportada por Turekian y Wedepoolh (1961).

**Tabla 10.** Composición química de sedimentos de Isla de Aves (Camposano *et al.*, 2005), y de rocas calcáreas sedimentarias y sedimentos calcáreos de mar profundo (Turekian y Wedepoolh, 1961), en mg kg<sup>-1</sup>

Elemento	Camposano <i>et al.</i> , 2005	Turekian y Wedepoolh, 1961	
	Isla de aves	Rocas sed.	Sed. Mar prof.
Al	9579 - 19371	4200	2000
Ca	348841 - 399798	302300	312400
Cr	<100 - 227	11	11
Cu	< 40 - 286	4	30
Fe	979 - 1329	3800	9000
Hg	< 5 - 81	0,04	0,0x
K	1743 - 2573	2700	2900
Mg	72600 - 180600	47000	4000
Mn	97 - 200	1100	1000
Ni	< 70 - 4998	20	30
Pb	16 - 107	9	9
Si	21502 - 34637	24000	32000
Ti	360 - 420	400	770
V	< 20 - 50	20	20
Zn	<20 - 207	20	35

#### **2.4.1.2. Costa Nororiental de Venezuela entre Píritu, Edo. Anzoátegui, y Mochima, Edo. Sucre**

Según el Instituto Nacional de Estadística, en el informe Geoambiental del Edo, Anzoátegui y del Edo. Sucre publicado en el 2011:

El estado Anzoátegui se ubica al Noreste de Venezuela, sus límites son: por el norte con el Mar Caribe; al Este con los estados Sucre y Monagas; al Oeste con los estados Guárico y Miranda y al Sur con el estado Bolívar. Sus coordenadas geográficas son: 07°40'16", 10°15'36" de Latitud Norte y 62°41'05", 65°43'09" de Longitud Oeste (INE, Anzoátegui, 2011).

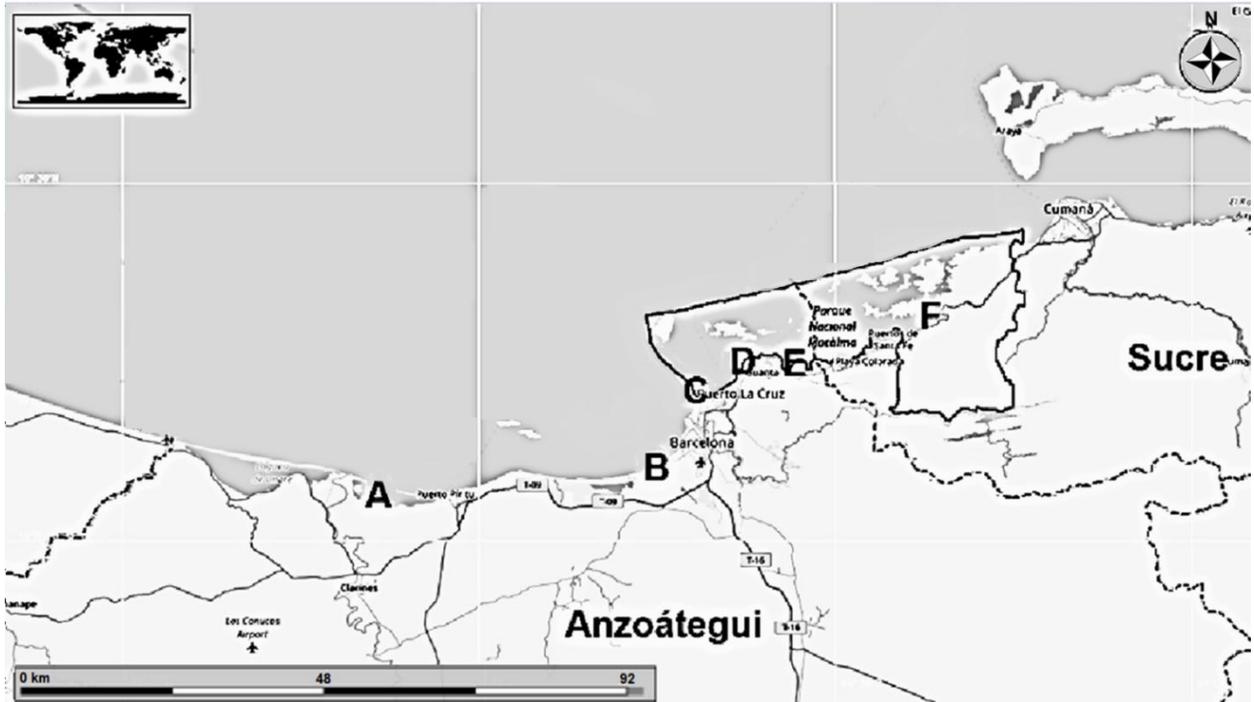
La superficie territorial del estado es 43.300 Km<sup>2</sup>, lo que representa 4,7% de la extensión del territorio nacional (INE, Anzoátegui, 2011).

El clima es de sabana, que se caracteriza por presentar altas temperaturas todo el año; el estado presenta un promedio de 26°C. La franja del Norte es semi-árida, con excepción de la serranía de Bergantín, colindante con el estado Sucre, cuyo clima presenta un período de lluvias prolongado y un corto período de sequía. La alta evaporación y los vientos constantes del noreste producen precipitaciones, cuyo promedio oscila entre 700 y 1400 mm anuales (INE, Anzoátegui, 2011).

El estado Sucre se ubica geográficamente en el extremo nor-oriental de Venezuela, entre las coordenadas geográficas 10°38'44" de latitud norte y 63°2'20" de longitud oeste. Limita al norte con el Mar Caribe; al sur con los estados Monagas y Anzoátegui; al oeste con el Golfo de Cariaco y el Mar Caribe; y al este con el Golfo de Paria y el Océano Atlántico (INE, Sucre, 2011).

El estado posee una superficie total de 11.800 km<sup>2</sup>, y población, para el año 2007 según Estimaciones y Proyecciones de Población 1950-2050, del INE, es de 916.646 habitantes (INE, Sucre, 2011).

En la Figura 5, se muestra la ubicación de los municipios correspondientes a la zona de estudio en el Edo. Anzoátegui y Edo. Sucre.



**Figura 5.** Mapa de los Municipios (A: Fernando de Peñalver; B: Simón Bolívar, C: Diego Bautista Urbaneja, D: Juan Antonio Sotillo, E: Guanta y F: Sucre) correspondientes a la zona de estudio

A continuación, se destaca la información geológica de los municipios considerados en el trabajo.

#### 2.4.1.2.1. Municipio Fernando de Peñalver, Edo. Anzoátegui

Se ubica en la zona costera del estado. Sus coordenadas geográficas son aproximadamente: 09° 48' - 10° 07' de Latitud Norte y 64° 51' - 65° 24' de longitud Oeste. Limita por el Norte con el Mar Caribe; por el Sur con los municipios Píritu y

Bruzual; Por el Este con el municipio Bolívar (Barcelona); y por el Oeste con los municipios Bruzual y Cajigal (INE, Anzoátegui, 2011).

**Geología:** la formación geológica dominante es Naricual, perteneciente al Oligoceno Tardío – Mioceno Temprano; la misma se compone, en su tramo inferior, de lutitas arenosas y areniscas, en su tramo medio está compuesta por areniscas friables a duras, macizas a bien estratificadas y conglomerados de guijarros de ftanitas, ocasionalmente presenta lutitas arenosas; posee esta unidad geológica una moderada aptitud como material de fundación; suelos de una diversidad contrastante: textura arcillosa en los márgenes de las lagunas y franco - arenosa en la medida que nos alejamos de ellas hacia la subunidad de relieve 2; suelo incipiente hacia las vertientes escarpadas, sub – unidad de relieve 3 (INE, Anzoátegui, 2011).

#### **2.4.1.2.2. Municipio Simón Bolívar, Edo. Anzoátegui**

Ubicado en la zona llana de la costa oriental venezolana, en la parte Centro Norte del estado Anzoátegui. Sus coordenadas son: 09°42' – 10°10' de latitud Norte y 64°10' – 64°58' de longitud Oeste. Limita al Norte: con el Mar Caribe y los municipios Diego Bautista Urbaneja y Juan Antonio Sotillo; al Sur: con los municipios Aragua y Libertad; al Este: con el estado Sucre y el municipio Juan Antonio Sotillo y al Oeste con los municipios Juan Manuel Cajigal y Fernando de Peñalver (INE, Anzoátegui, 2011).

**Geología:** Depositiones fluviales y marinas del cuaternario reciente, escorrentía organizada. Suelos de textura diversa; franco arcilloso en los márgenes del río Neverí y arenosa en la medida que nos alejamos de él, buena percolación (INE, Anzoátegui, 2011).

#### **2.4.1.2.3. Municipio Diego Bautista Urbaneja, Edo. Anzoátegui**

Está ubicado en el litoral oriental situado al noreste del estado Anzoátegui. Sus coordenadas son: 10°10' – 10°13' de latitud Norte y 64°39' – 64°42' de longitud Oeste.

Limita al norte con el Mar Caribe, al sur con el municipio Bolívar, al Este con el municipio Sotillo y al Oeste con el municipio Bolívar (INE, Anzoátegui, 2011).

**Geología:** las formaciones geológicas dominantes son formación Barranquil y formación Querecual, ambas datan del Mesozoico (Cretácico Temprano); la litología consiste en areniscas cuarcíticas con capas ocasionales y delgadas de calizas algo arcillosas y duras, y lutitas muy calcáreas también en capas delgadas, con frecuentes concreciones discoidales y algunas capas de ftanita. En conjunto, ambas formaciones tienen aptitud moderada como material de fundación, generan un suelo pedregoso con textura franco - arenosa, permeabilidad generalmente alta (INE, Anzoátegui, 2011).

#### **2.4.1.2.4. Municipio Juan Antonio Sotillo, Edo. Anzoátegui**

El municipio se encuentra localizado al norte del estado. Sus Coordenadas son: 10°09' – 10°24' de latitud Norte y 64°44' – 64°67' de longitud Oeste. Tiene por límites, al Norte el Mar Caribe; al Sur el municipio Simón Bolívar; al Este el municipio Guanta y el estado Sucre; y al Oeste los municipios Simón Bolívar y Diego Bautista Urbaneja (INE, Anzoátegui, 2011).

**Geología:** se definen dos sub-unidades ambientales la Sub-unidad ambiental 01: Ciudad de Puerto La Cruz, caracterizada por deposiciones del cuaternario reciente; suelo de textura arenosa, permeabilidad generalmente alta; y la Sub-unidad Ambiental 02: Pozuelos, cuya formación geológica dominante data del Cretáceo Superior – Paleocena. Composición litológica es, casi en su totalidad, de lutitas oscuras y capas menores de arenisca y limolitas calcáreas; presenta esta formación una pobre aptitud como material de fundación, genera un suelo de textura media - arcillosa, alta pedregosidad superficial (INE, Anzoátegui, 2011).

#### **2.4.1.2.5. Municipio Guanta, Edo. Anzoátegui**

Ubicado al noreste del estado. Tiene como límites: al Norte con el Mar Caribe; al Sur el municipio Juan Antonio Sotillo; al Este con el estado Sucre; y al Oeste el

municipio Sotillo. Sus coordenadas geográficas son: 10°10' – 10°15' de latitud Norte y 64°28' – 64°37' de longitud Oeste (INE, Anzoátegui, 2011).

**Geología:** las formaciones geológicas dominantes son formación Barranquil y formación Querecual, ambas datan del Mesozoico(Cretácico Temprano); la composición litológica consiste en areniscas cuarcíticas con capas ocasionales y delgadas de calizas algo arcillosas y duras, y lutitas muy calcáreas también en capas delgadas, con frecuentes concreciones discoidales y algunas capas de ftanita. En conjunto, ambas formaciones tienen aptitud moderada como material de fundación, generan un suelo pedregoso con textura franco - arenosa, permeabilidad variable pero frecuentemente baja (INE, Anzoátegui, 2011).

#### **2.4.1.2.6. Municipio Sucre, Edo. Sucre**

El municipio Sucre se ubica en el extremo oeste del estado Sucre, ocupa la porción más occidental del estado. Limita por el norte con el Golfo de Cariaco y el Mar Caribe; por el sur con el estado Anzoátegui; por el este con los municipios Bolívar y Montes; y por el oeste con el estado Anzoátegui y el Mar Caribe. Sus coordenadas geográficas son desde 10° 04' a 10°28' de latitud norte y desde 64° 01' a 64° 32' de longitud oeste (INE, Sucre, 2011).

En el municipio Sucre se encuentra el Parque Nacional Mochima, el cual se encuentra ubicado en los estados Anzoátegui y Sucre, en la Costa Oriental de Venezuela, entre los 10° 09' y 10° 26' de latitud norte y entre 64° 13' y 64° 47' de longitud oeste. Fue creado el 19 de diciembre de 1973 mediante decreto Nro. 1534, publicado en Gaceta Oficial Nro. 30.285, con la intención de proteger los bosques montanos de la sierra del Turimiquire y los paisajes marino-costeros de excepcional belleza en la región oriental del país (INE, Sucre, 2011).

Su altitud varía desde el nivel del mar hasta los 1.150 mt en el Cerro La Virgen del Macizo de Turimiquire. El parque comprende tres zonas geográficas: la Zona Oeste

o Marina (sector occidental-estado Anzoátegui); la Zona Este o marino-costera (Golfo de Santa Fe y la Bahía de Mochima); y la Zona Continental o montañosa (abarca parte de la cuenca del embalse de Turimiquire-Estado Sucre) (INE, Sucre, 2011).

**Geología:** Las formaciones geológicas dominantes en el piedemonte datan del Cretáceo Inferior. La litología en el piedemonte está compuesta por una secuencia de calizas, gris oscuras, intercaladas con areniscas de poco espesor y lutitas; formación de moderada a excelente aptitud como material de fundación. Los suelos son de texturas variables; en algunos casos se presentan texturas medias con horizontes arenosos y en otras texturas franco arcillosa, bien drenados en general con excepción de los sectores adyacentes al Río Manzanares (INE, Sucre, 2011).

#### **2.4.1.3. Metales pesados en biota y sedimentos de la zona de estudio**

Se han realizado estudios de contaminación por metales pesados en agua de mar, sedimentos y diferentes tipos de bioindicadores de las Costa del Estado Anzoátegui, (Tabla 11) con la finalidad de evaluar el impacto que generan las diferentes actividades industriales ubicadas en la zona costera y tomar las medidas preventivas para mantener el equilibrio ecológico.

Los estudios de sedimentos que se han realizado en la Laguna de Unare, Edo. Anzoátegui, (Tabla 11) han determinado que las concentraciones de metales pesados superan los valores máximos permitidos para este tipo de muestra, evidenciando que la Laguna de Unare, está siendo impactada negativamente por las actividades antrópicas (Márquez *et al.*, 2008).

En la Tabla 11 también se muestra en resumen los estudios realizados con organismos marinos de las costas del Edo. Anzoátegui. Los resultados revelan que las muestras estudiadas presentan contaminación de metales pesados, en mayor proporción con Cuy Zn, en las zonas de El Hatillo, Playa Caicara, Laguna de Unare y El

Parque Nacional Mochima; adicionalmente altas concentraciones de Ni en la zona de El Hatillo, Pb en la Playa Caicara y Hg en el Parque Nacional Mochima. Estas altas concentraciones fueron atribuidas a las descargas provenientes de las actividades industriales y turísticas cercanas a estos lugares (Márquez *et al.*, 2008; Alfonso *et al.*, 2008; Rodríguez, 2010; Pérez, 2012; Linares, 2015).

En la Tabla 12 se muestra la concentración de metales pesados determinados en algas y esponjas marinas en localidades de la Isla de Margarita, Isla de Aves y en las costas del estado Anzoátegui, Venezuela y en Trinidad.

En los estudios realizados sobre algas de distintas especies, se muestran mayores concentraciones de Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni y Zn en Isla de Margarita, una localidad expuesta a la contaminación antropogénica debido a sus actividades turísticas e industriales. Las concentraciones de Hg reportadas son similares para Isla de Aves e Isla de Margarita (Urdaneta, 2010; Camaray, 2012; Rodríguez *et al.*, 2014).

En relación a las esponjas, a pesar de que no se trata de las mismas especies (Nelson y Slinger, 2014; Urbina *et al.*, 2014), los estudios realizados muestran mayores concentraciones de Cu, Cr, Pb y Ni en Trinidad que en Anzoátegui, Venezuela, mientras que ambas localidades presentan concentraciones similares de Cd. Sin embargo, para metales como Cd, Cu, Cr, Pb y Zn, se observa una menor concentración en el mar Caribe que los reportados por estudios realizados a nivel internacional.

La Tabla 13 muestra la concentración de metales pesados en sedimentos marinos de algunos países del Mar Caribe (García *et al.*, 2008; Urbina *et al.*, 2014; Ávila *et al.*, 2010; Romero y Meléndez, 2013). En general, los sedimentos del Mar Caribe, se encuentra menor contenido de Cd, Cu, Cr y Pb, con respecto al resto del mundo. Se puede observar valores altos de Cd, Cr, Pb y Ni en el Lago de Maracaibo con respecto a las costas venezolanas (Ávila *et al.*, 2010). Se observan mayores concentraciones de Cu y Pb en Puerto Rico y Trinidad (Acevedo *et al.*, 2006; Azad *et al.*, 2012) en

comparación a Venezuela (García *et al.*, 2008; Urbina *et al.*, 2014; Ávila *et al.*, 2010; Romero y Meléndez, 2013).

En el estudio realizado por Hernández, I. *et al* (2008), el cual se muestra en la Tabla 14, se realizó un monitoreo desde Puerto Píritu hasta el Morro de Puerto La Cruz en el Edo. Anzoátegui, que incluyó aguas, efluentes del complejo industrial de José y sedimentos marinos de la costa, del Río Neverí y dos quebradas importantes, se obtuvieron valores de concentraciones elevadas de Ni y Cr, en relación a las reportadas como permitidas en sedimentos por las Normas Internacionales (EPA: Ni <20 para muestras lacustres; NOAA: Ni= 20,9 y Cr= 81 y EPA: Ni= 19,6 y Cr= 36,3 para muestras marinas) (Buchman, 2008), lo cual señala que el medio ambiente marino entre Píritu y Puerto la Cruz estaría siendo impactado por la industria Petroquímica, considerando adicionalmente el aporte del Río Neverí, cuyos sedimentos, antes de su desembocadura, se encontraron enriquecidos.

El estudio que se plantea en este Trabajo Especial de Grado se enfoca en la evaluación del impacto de las actividades antrópicas de la industria Petrolera, cementera y la actividad portuaria en la zona costera entre Píritu (Edo. Anzoátegui) y el Parque Nacional Mochima (Edo. Sucre) para el año 2014, empleando algas y esponjas como biomonitores y utilizando como valores de referencias los determinados en Isla de Aves (Dependencia Federal), Venezuela.

**Tabla 11.** Contenido de metales pesados en agua y organismos en ambientes acuáticos marinos de las Costas de Edo. Anzoátegui

Localidad	Muestra	Elemento	Concentración*	Referencia	
Laguna de Unare (Edo. Anzoátegui)	Aguas	Fe	0,104 - 0,53	Márquez, A. <i>et al</i> (2008)	
		Mn	0,004 - 0,06		
		Cu	0,002 - 0,028		
		Cr	0,004 - 0,012		
		Ni	ND - 0,011		
		Zn	ND - 0,001		
		Cd	NR		
		Pb	NR		
		Peces y Crustáceos	Pb		0,16
			Cd		0,04
Zn	17				
El Hatillo (Edo. Anzoátegui)	Bivalvo ( <i>Tivellamactroides</i> )		<u>Hatillo</u>	Alfonso J.A., <i>et al</i> (2008)	
		Cd	3,68		
		Cr	2,69		
		Cu	24,70		
		Ni	11,75		
Playa Caicara, (Edo. Anzoátegui)	Tejidos de Guacuco ( <i>T. Mactroides</i> )	Zn	80,62	Rodríguez, W. (2010)	
		Cu	60,05		
		Zn	117,95		
		Cd	2,42		
		Pb	25,31		
Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga (Edo. Anzoátegui)**	Tejidos de pez Sargento Mayor ( <i>Abudefduf Saxatilis</i> )	Cd	0,004 - 0,192	Pérez, O. (2012)	
		Cr	<LOD - 0,06		
		Cu	0,28 - 1,94		
		Hg	0,07 - 1,68		
		Ni	<LOD - 0,54		
		Pb	<LOD - 0,89		
Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga (Edo. Anzoátegui)**	Tejidos de pez Sargento Mayor ( <i>Abudefduf Saxatilis</i> )	Zn	12,9 - 92	Linares, N. (2015)	
		Cd	<LOD - 0,21		
		Cr	0,03 - 0,71		
		Cu	0,47 - 1,60		
		Hg	0,10 - 0,46		
		Ni	0,04 - 0,77		
	Pb	<LOD - 0,26			
	Zn	17,4 - 47			

\*Concentraciones están expresadas en  $\mu\text{g g}^{-1}$ 

\*\* Peso al 44% de Humedad

**Tabla 12.** Concentración de metales pesados en algas y esponjas en el Mar Caribe (mg kg<sup>-1</sup>)

Elemento	Algas Marinas			Esponjas Marinas		
	Nº Especies/Localidad	Concentración	Referencia	Nº Especies/Localidad	Concentración	Referencia
Cd	4 algas verdes y pardas / Isla de Margarita	0,6 - 0,83	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> /Trinidad	0,03 - 1,04	Nelson y Slinger, 2014
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	0,27	Camaray, 2012	<i>Amphideon viridis</i> /Anzoátegui	0,79 ± 0,08	Urbina <i>et al.</i> , 2014
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	ND - 0,6	Rodríguez <i>et al.</i> , 2014	<i>Niphates erecta</i> /Anzoátegui	0,06 ± 0,04	
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	0,7 - 0,9				
Cr	4 algas verdes y pardas / Isla de Margarita	0,58 - 12,08	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> /Trinidad	2,51 - 24,9	Nelson y Slinger, 2014
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	0,11	Camaray, 2012	<i>Amphideon viridis</i> /Anzoátegui	2,8 ± 0,6	Urbina <i>et al.</i> , 2014
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	ND - 8,3	Rodríguez <i>et al.</i> , 2014	<i>Niphates erecta</i> /Anzoátegui	2,2 ± 0,3	
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	2,9 - 4,4				
	1 Alga parda / Isla de Margarita	6,7				
Cu	4 algas verdes y pardas / Isla de Margarita	5 - 15,97	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> , Trinidad	15,2 - 49,9	Nelson y Slinger, 2014
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	2,024	Camaray, 2012	<i>Amphideon viridis</i> /Anzoátegui	10,6 ± 1,8	Urbina <i>et al.</i> , 2014
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	0,8 - 4,5	Rodríguez <i>et al.</i> , 2014	<i>Niphates erecta</i> /Anzoátegui	19 ± 4	
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	2,2 - 4,9				
	1 Alga parda / Isla de Margarita	2,8				
Fe	4 algas verdes y pardas / Isla de Margarita	40 - 1000	Urdaneta, 2010			
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	38	Camaray, 2012			
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	714 - 3737	Rodríguez <i>et al.</i> , 2014			
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	1138 - 1906				
Pb	4 algas verdes y pardas / Isla de Margarita	0,59 - 2	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> /Trinidad	0,27 - 35,4	Nelson y Slinger, 2014
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	0,52	Camaray, 2012	<i>Amphideon viridis</i> /Anzoátegui	1,1 ± 0,3	Urbina <i>et al.</i> , 2014
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	1,0 - 8,9	Rodríguez <i>et al.</i> , 2014	<i>Niphates erecta</i> /Anzoátegui	2,6 ± 1,5	
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	3,2 - 5,1				
Hg	1 Alga parda / Isla de Margarita	10,3				
	4 algas verdes y pardas / Isla de Margarita	0,05 - 0,49	Urdaneta, 2010			
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	0,05	Camaray, 2012			
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	0,051 - 0,146	Rodríguez <i>et al.</i> , 2014			
Ni	2 Algas rojas / Isla de Margarita	0,061 - 0,088				
	1 Alga parda / Isla de Margarita	ND				
	4 algas verdes y pardas / Isla de Margarita	2,36 - 3,88	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> /Trinidad	6,3 - 53,9	Nelson y Slinger, 2014
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	1,201	Camaray, 2012	<i>Amphideon viridis</i> /Anzoátegui	2,7 ± 0,5	Urbina <i>et al.</i> , 2014
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	1,3 - 5,2	Rodríguez <i>et al.</i> , 2014	<i>Niphates erecta</i> /Anzoátegui	3,3 ± 0,1	
Zn	2 Algas rojas / Isla de Margarita	2,2 - 3,9				
	1 Alga parda / Isla de Margarita	4,5				
	4 algas verdes y pardas / Isla de Margarita	0,43 - 0,96	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> /Trinidad	29,7 - 127	Nelson y Slinger, 2014
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	5	Camaray, 2012			
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	ND - 16	Rodríguez <i>et al.</i> , 2014			
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	12				
	1 Alga parda / Isla de Margarita	17				

ND: No Disponible

**Tabla 13.** Concentración total de metales pesados en sedimentos de fondo en el Mar Caribe (mg kg<sup>-1</sup>)

Localidad	Cd	Cu	Cr	Fe	Pb	Hg	Ni	Zn	Referencia
Puerto Rico	0,1 - 1,8	22 - 107		3,9 - 4,9 *	7,6 - 219	0,17 - 1,9*		52 - 531	Acevedo <i>et al.</i> , 2006
Trinidad y Tobago	<0,12	3 - 17	10,9 - 24,6	2,62 - 3,49*	7,5 - 15,5	<0,06*	9,5 - 17,4	59,8 - 92,7	Azad <i>et al.</i> , 2012
Costa Occidental de Venezuela **	0,27 - 0,63	2,37 - 6,07	6,47 - 13,60		5,80 - 23,83	23,07 - 36,07*	8,7 - 12,83	40,17 - 267,87	García <i>et al.</i> , 2008
PNA Los Roques, Venezuela	0,014 ± 0,006	5,04 ± 2,92	1,27 ± 0,87		0,50 ± 0,25		2,79 ± 0,67		Urbina <i>et al.</i> , 2014
Lago de Maracaibo, Venezuela	3,37	27,07	39,50		60,59		65,31		Ávila <i>et al.</i> , 2010
Golfete de Coro, Venezuela		16	16	3,5 *	14		24	665	Romero y Meléndez, 2013

\* Concentración reportada en %p/p, para Fe y en µg kg<sup>-1</sup> para Hg.

\*\* Concentración biodisponible.

PNA: Parque Nacional Archipiélago.

**Tabla 14.** Concentración total de metales pesados en sedimentos de fondo en el Mar Caribe (Edo. Anzoátegui) (mg kg<sup>-1</sup>)

Localidad	Cd	Cu	Cr	Pb	Hg	Mn	Ni	Zn	Referencia
Laguna de Unare	41,13	127,49	51,69	29		516,37	52,41	1,51	Márquez, A. <i>et al.</i> (2008)
Río Neverí (Desembocadura)			10 - 13	<5			15 - 16		Hernández, I. <i>et al.</i> (2008)
Río Neverí (Puente Caracas - Monagas - Naricual)			25 - 32	<5			38 - 46		
Quebrada Hoces (Bocas arribas - abajo)	<1	<5	7 - 13	<5	<0,1		7 - 15		
Isletas (Entre Oeste)			10 - 12	<5			11		

### **III. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo General**

Evaluación de la contaminación por metales pesados en las costas del Edo. Anzoátegui (Píritu) y Parque Nacional Mochima, Venezuela, empleando esponjas y algas como bioindicadores y sedimentos.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Determinar la concentración total de Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn, en muestras de diferentes especies de algas y esponjas, así como en sedimentos marinos de las zonas de estudio.
- Comparar las concentraciones determinadas en las muestras con valores reportados en la literatura, normativas nacionales e internacionales y valores de referencia.
- Determinar la distribución de metales en la zona de estudio.
- Evaluar el impacto ambiental de las industrias de la zona en base al contenido metálico en las muestras.
- Evaluar la posibilidad de establecer valores de línea base del contenido metálico en esponjas y algas a partir de las muestras analizadas de Isla de Aves.

## IV. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Equipos

Las muestras de algas y de esponjas marinas se secaron al frío a bajas presiones en un liofilizador marca Labconco, modelo Freezone 6, con capacidad para liofilizar 16 muestras de manera simultánea, operando a una temperatura de  $-50^{\circ}\text{C}$  y a una presión entre 0,2 - 0,5 bar.

La digestión de las muestras se llevaron a cabo en un digestor de microondas marca CEM, modelo MDS 2000 de 630 watts. Este equipo cuenta con un control de presión (máximo 200 psi) y temperatura (máximo  $200^{\circ}\text{C}$ ). Se emplearon recipientes para altas presiones, ACV-50.

Para la determinación de la concentración de los metales, se utilizaron los siguientes equipos:

- Espectrofotómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica (ET AAS), marca Perkin Elmer, modelo SIMA 6000. El espectrofotómetro está equipado con un corrector de fondo, basado en el efecto Zeeman longitudinal; emplea hornos calentados transversalmente y un detector CMOS, con capacidad de detección simultánea de hasta 6 elementos.
- Espectrofotómetro de fluorescencia atómica con vapor frío (CV AFS), marca Analytikjena, modelo Mercur. Este espectrofotómetro cuenta con un automuestreador AS-52 y doble amalgama de oro, de uso optativo. Longitud de onda de detección: 253,7nm.
- Espectrofotómetro de absorción atómica con llamas (FAAS), marca analytikjena, modelo novAA 350. El equipo consta de un monocromador Czerny - Turner con

modo de haz sencillo y doble haz, una rejilla holográfica con longitud focal de 279.7/252.6 mm, 1800 líneas/mm y un detector fotomultiplicador UV con respuesta espectral en el intervalo de 185 a 900 nm.

#### 4.2. Reactivos

Se emplearon estándares unielementales de  $1000\text{mg L}^{-1}$  de Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn marca Assurance® Spex Certiprep.

Los reactivos utilizados en el procedimiento de digestión total de las muestras son: peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30% p/p y ácido fluorhídrico (HF) al 48% p/p, de marca Sigma-Aldrich; y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 65% p/p, de marca Riedel de Haën. El HF será tridestilado y el  $\text{HNO}_3$  tetradestilado en un destilador de teflón que opera por debajo del punto de ebullición.

Para determinar la fracción disponible en los sedimentos se utilizaron: ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) al 96% p/p, Marca Merck; clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ) al 98% p/p, Marca Scharlau; y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 65% p/p, marca Riedel de Haën, tetradestilado en un destilador de teflón que opera por debajo del punto de ebullición.

La determinación de Hg total por CV AFS se realizaron empleando: clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ) al 98% p/p, marca Scharlau; ácido clorhídrico (HCl) al 35% p/p, marca Riedel de Haën, tridestilado en un destilador de teflón; cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Certificado T142-500,  $\text{Hg} \leq 0.005$  ppm) y bromuro de potasio (KBr) (Certificado P205-500,  $\text{Hg} \leq 0.005$  ppm), ambos de marca Fisher Chemicals; y bromato de potasio ( $\text{KBrO}_3$ ), al 99,9% Marca Dowell.

### 4.3. Metodología

#### 4.3.1. Muestreo

El muestreo se realizó en Junio de 2014 entre Píritu - Parque Nacional Mochima y en Septiembre de 2014 en Isla de Aves por el Laboratorio de Ecosistemas Marino Costeros (LEMAC) del Instituto de Zoología y Ecología Tropical (IZET) de la Facultad de Ciencias, y el Herbario V.M. Ovalles de las Facultad de Farmacia, Universidad Central de Venezuela con apoyo de la Fuerza Armada de Venezuela.

En la Tabla 15 y Tabla 16, se muestra la información detallada de los muestreos.

**Tabla 15.** Detalles del muestreo realizado en la región de Isla de Aves

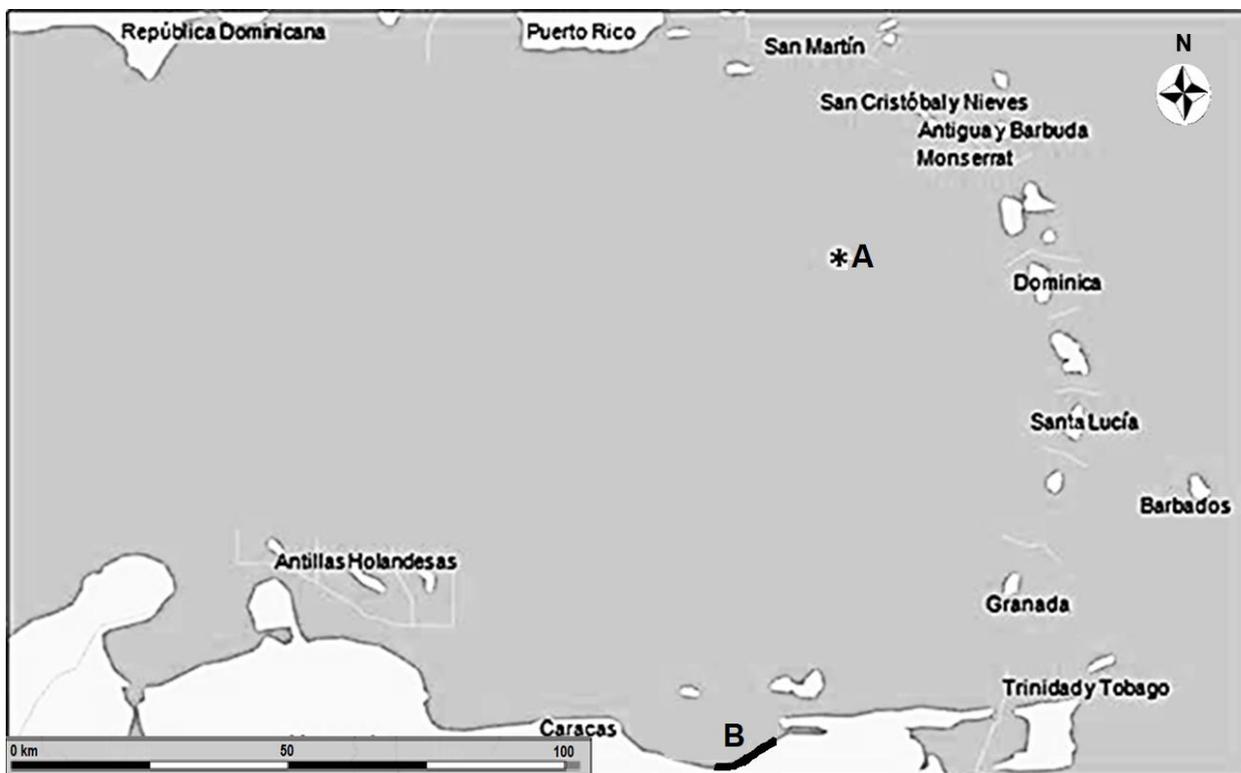
Lugares	Coordenadas	Esponjas		Algas		Sedimentos
		<i>Amphimedon compressa</i>	<i>Aplysina fistularis</i>	<i>Padina gymnospora</i>	<i>Cladophora dalmática</i>	N / Prof. (m)
A	15°40'05,4'' N; 63°36'28,0'' O	7			3	2 / 21
B	15°39'56,4'' N; 63°37'24,9'' O	10	16		3	2 / 12
C	15°39'9,13'' N; 63°37'0,42'' O	1	4			2 / 8
D	15°39'26,3'' N; 63°36'34,0'' O				3	
E	15°40'26,6'' N; 63°37'35,4'' O			3		
<b>TOTAL</b>		<b>18</b>	<b>20</b>	<b>3</b>	<b>9</b>	<b>6</b>

**Tabla 16.** Detalles del muestreo realizado en la región Píritu-P.N. Mochima

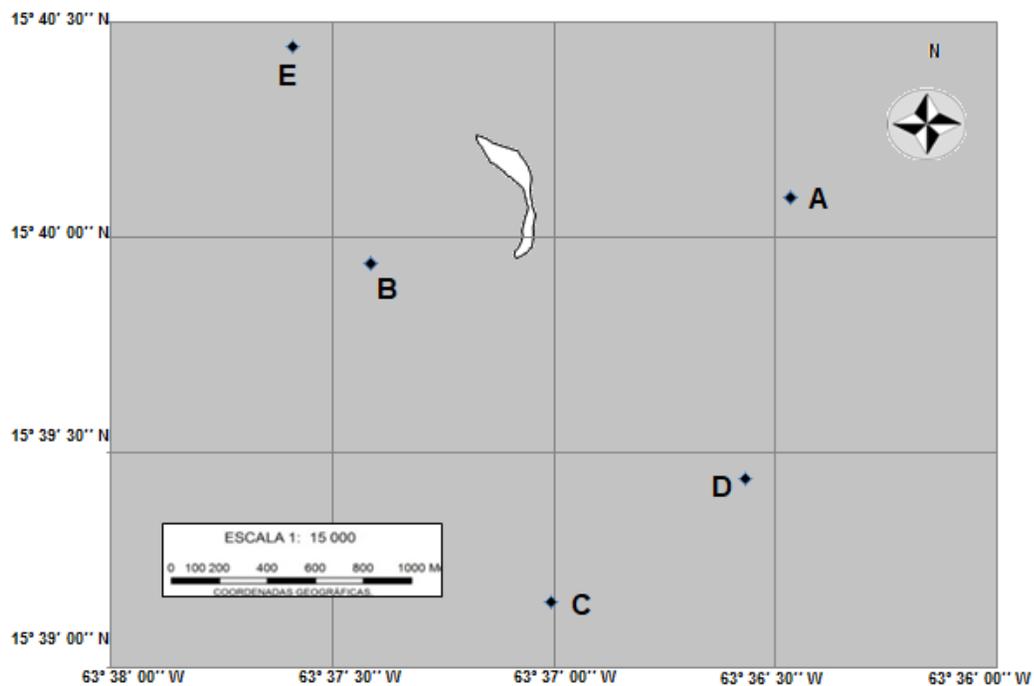
Lugares	Coordenadas	Esponjas		Algas	Sedimentos
		<i>Niphates erecta</i>	<i>Aplysina fistularis</i>	Todas	N / Prof. (m)
1-Borracho	10°16'23,3'' N; 64°44'41,8'' O	5	5		2 / 8
2-Chimana	10°16'58,5'' N; 64°40'09,6'' O	5	5	3	2 / 9
3-Cautaro	10°24'18,8'' N; 64°19'07,2'' O	5	5	2	2 / 7
4-Garrapata	10°23'20,0'' N; 64°21'05,8'' O	5	5	1	2 / 7
5-Isletas Sureste	10°08'36,6'' N; 64°54'43,3'' O	5	5	1	2 / 5
6-Isletas Norte	10°10'01,2'' N; 64°57'30,8'' O	5	5		2 / 8
<b>TOTAL</b>		<b>30</b>	<b>30</b>	<b>7</b>	<b>12</b>

En las diferentes localidades se recolectaron muestras de diferentes especies de esponjas y algas marinas, así como de sedimentos. El muestreo de algas y esponjas se realizó tomando individuos de tamaños similares para cada especie, según disponibilidad y abundancia de las especies en la zona de estudio.

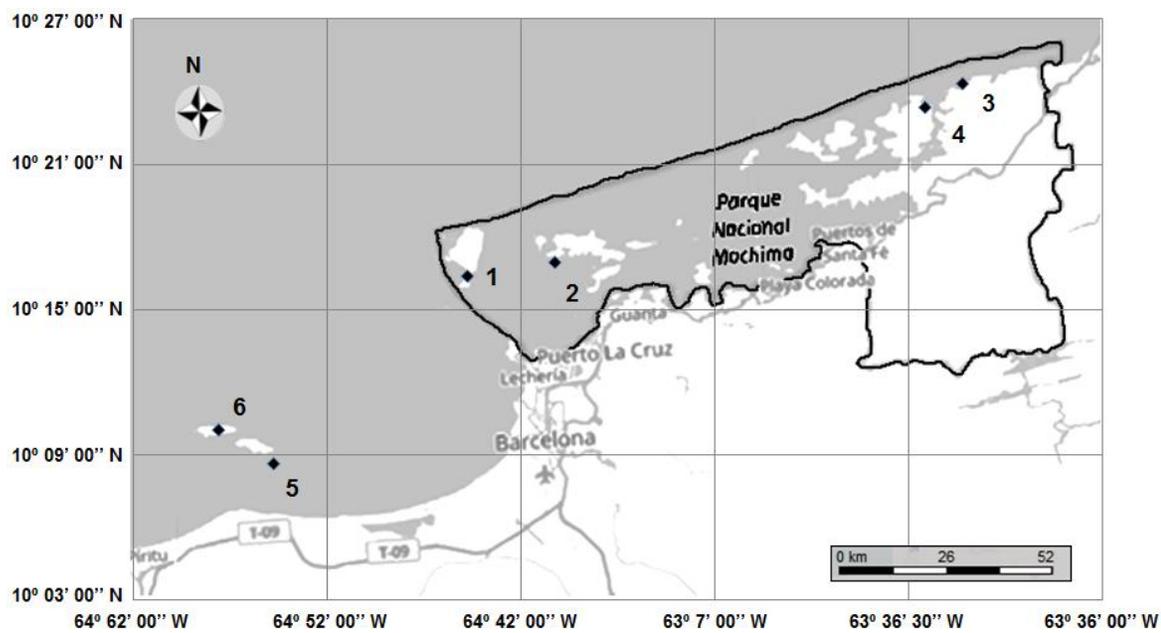
Para la recolección de las muestras de esponjas, se tomó la sección extrema equivalente a 200 o 300mg de peso húmedo (aproximadamente 10 - 15 cm). En algas, se tomó una población de individuos hasta tener una masa total de aproximadamente 30 g. Los sedimentos fueron tomados con un núcleo de PVC, captando los 20 cm superficiales del fondo marino, correspondiente a las localidades donde fueron colectadas las muestras de algas y esponjas.



**Figura 6.** Regiones del muestreo (**A:** Isla de Aves y **B:** Píritu-P.N. Mochima)



**Figura 7.** Localidades del muestreo en la Región de Isla de Aves



**Figura 8.** Localidades del muestreo en la región de Píritu-P.N. Mochima

Las muestras de esponjas y algas fueron tomadas manualmente y lavadas en abundante agua de mar, para retirar la arena y otros materiales, y colocadas individualmente en bolsas plásticas herméticas. Una vez en el laboratorio, se lavaron nuevamente con agua de mar, se secaron a temperatura ambiente a la sombra y, posteriormente, fueron envasadas en bolsas plásticas herméticas.

Las muestras de sedimentos se colocaron en bolsas de plástico herméticas y una vez en el laboratorio, se dejaron secar a temperatura ambiente a la sombra y posteriormente se almacenaron en bolsas de plástico.

#### 4.3.2. Tratamiento de las muestras

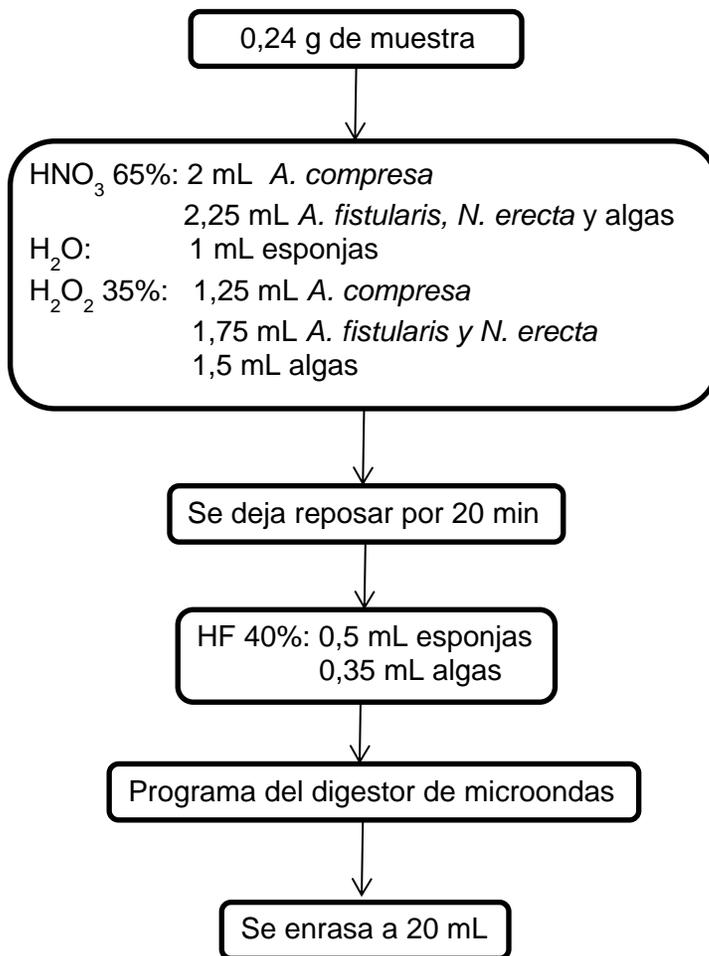
##### Algas y esponjas

Las muestras de algas y esponjas se liofilizaron y pulverizaron, y se llevaron a solución mediante digestión ácida asistida con un digestor de microondas. El procedimiento de digestión empleado por Urdaneta (2010) se optimizó para algas y esponjas (Figura 9), y el programa de digestión del CEM se muestra en la Tabla 17.

**Tabla 17.** Programa de digestión de las algas y esponjas marinas en el digestor de Microondas

<b>ETAPA</b>	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>	<b>(3)</b>
Potencia (%)	68	68	68
Presión (psi)	100	120	150
Tiempo Rampa (min)	10:00	10:00	15:00
TAP* (min)	10:00	10:00	15:00
Fan Speed (%)	100	100	100

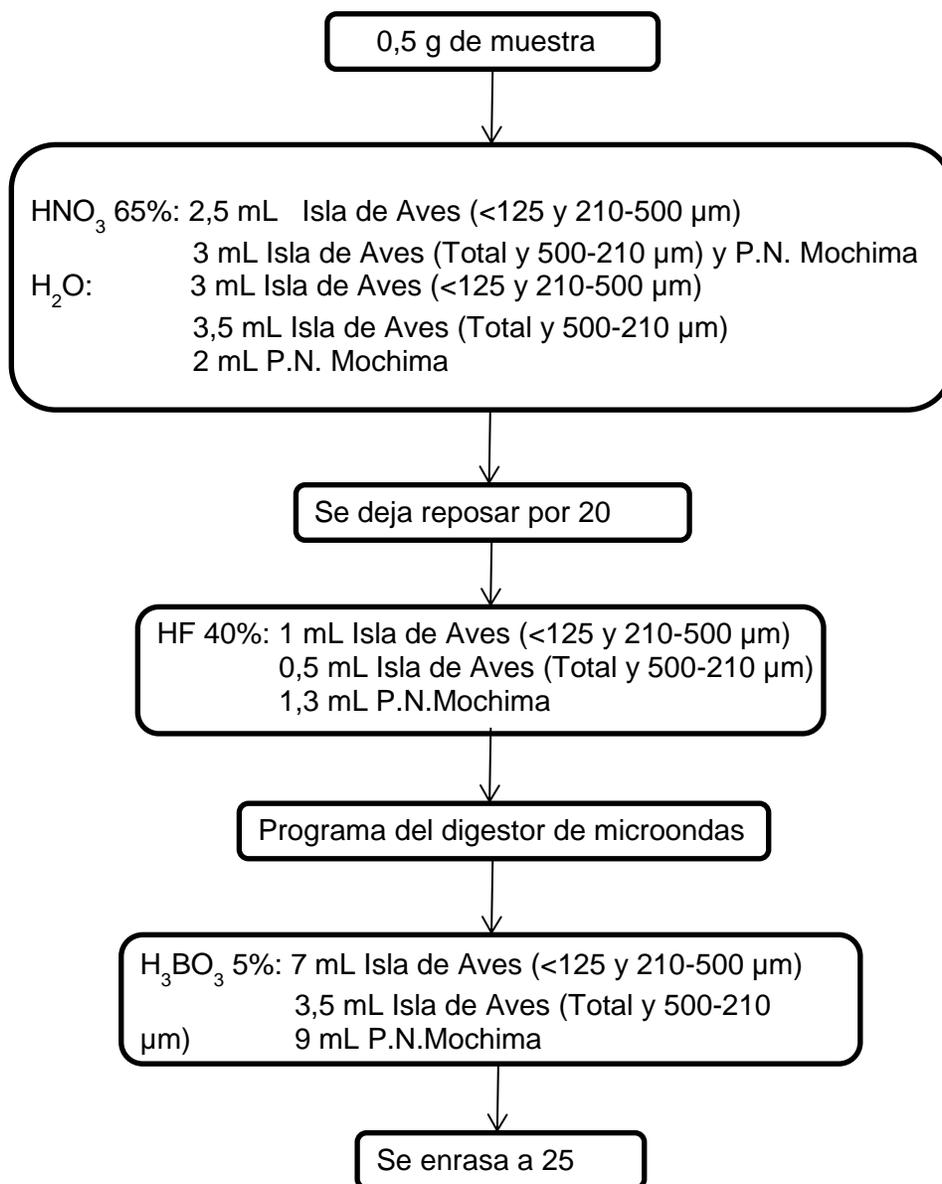
\*TAP: Tiempo que permanece la muestra a la presión indicada  
8 envases (68% Potencia)



**Figura 9.** Esquema de digestión total para la disolución de las muestras de algas y esponjas

### Sedimentos

Las muestras de sedimentos se tamizaron en seco para determinar su composición granulométrica. Seguido, se llevaron a solución ácida asistida mediante la digestión ácida con un digestor de microondas, cuyo esquema de digestión total y programa de digestión del CEM se muestra en la Figura 10 y la Tabla 18 respectivamente.



**Figura 10.** Esquema de digestión total para las muestras de sedimentos marinos

Las muestras de sedimentos digeridas para los análisis químicos fueron los correspondientes al sedimento original es decir la fracción total además de las fracciones de <210  $\mu\text{m}$ , y entre 500 - 210  $\mu\text{m}$ , esto debido a la distribución granulométrica determinada en los dos sitios de muestreo.

**Tabla 18.** Programa de digestión de los sedimentos en el Microondas

ETAPA	(1)	(2)	(3)
Potencia (%)	65	65	65
Presión (psi)	40	90	120
Tiempo Rampa (min)	10:00	08:00	20:00
TAP* (min)	3:00	3:00	10:00
Fan Speed (%)	100	100	100

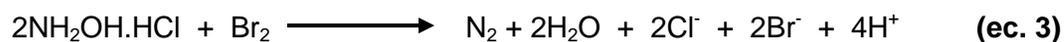
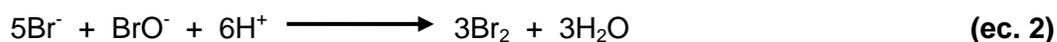
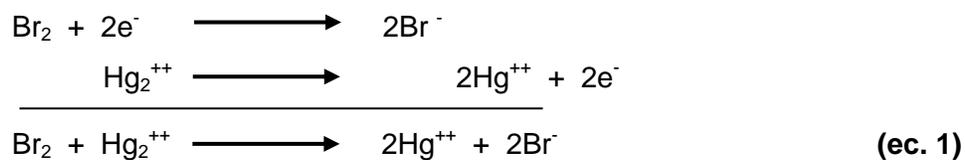
\*TAP: Tiempo que permanece la muestra a la presión indicada  
6 envases (65% Potencia)

### 4.3.3. Análisis químico

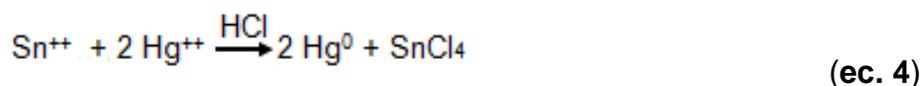
#### Análisis de Hg total mediante CV-AFS

El análisis de Hg mediante CV-AFS contempló dos etapas:

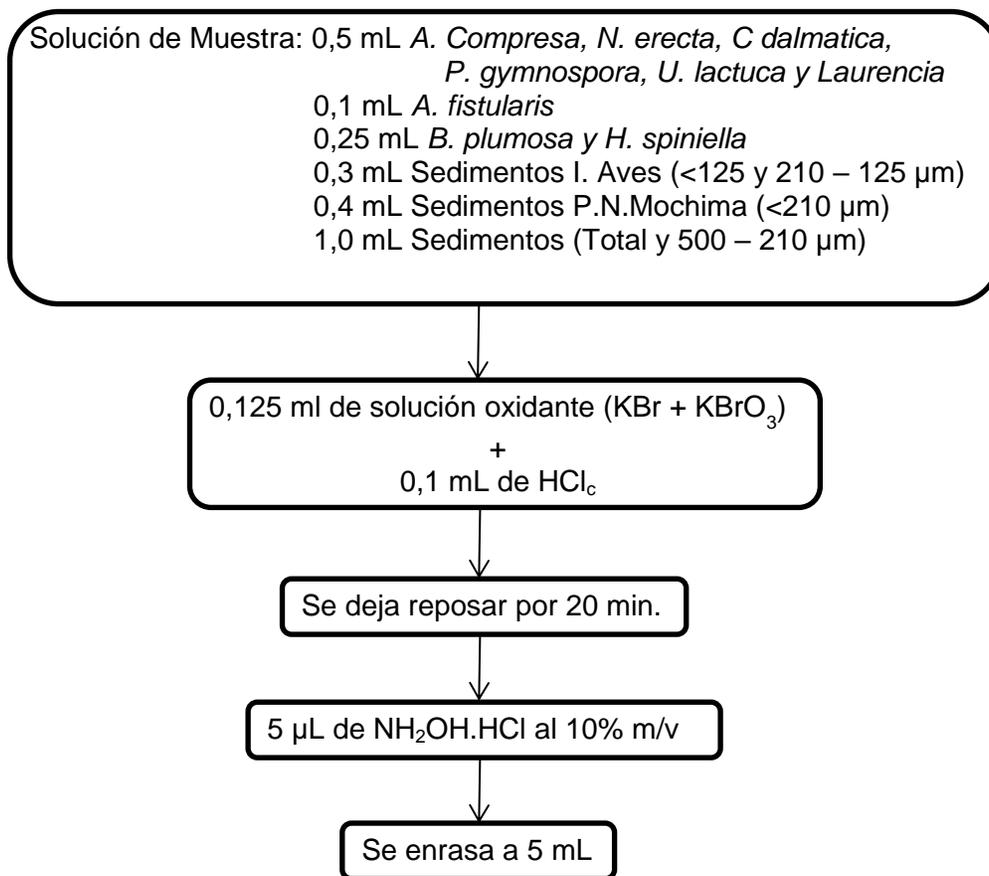
- Oxidación de todas las especies de Hg a  $\text{Hg}^{2+}$  (ec. 1): consistió en un tratamiento de oxidación previo a la determinación por CV-AFS. La oxidación se llevó a cabo mediante una solución acuosa de KBr y  $\text{KBrO}_3$  (ec. 2) (la cual se preparó mezclando 1,190g de KBr y 0,278g de  $\text{KBrO}_3$  en 100 ml de agua). El exceso de oxidante se eliminó con una solución acuosa de clorhidrato de hidroxilamina al 10% m/v (ec. 3) (la cual se preparó disolviendo 5g de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  en 50 ml de agua). El procedimiento se presenta en la Figura 11.



- Generación de vapor frío de  $\text{Hg}^0$ : se llevó a cabo en el equipo de CV-AFS y consistió en la reducción de la especie  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  mediante una solución de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en HCl (ec. 4) (la cual se preparó a partir de 6,53g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 50 ml de HCl(c) aforados a 100 ml).



El análisis en CV-AFS se llevó a cabo a una presión de argón de 90 PSI, empleando como solución reductora el  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  al 2% p/p diluido en una solución acida de HCl al 0,74%. La solución limpiadora fue preparada mediante una mezcla de  $\text{HNO}_3$  al 0,7% y HCl al 0,74%. El  $\text{HNO}_3$  empleado fue tetradestilado y el HCl tridestilado.



**Figura 11.** Esquema de la oxidación previa a la determinación de Hg por CV-AFS

### **Análisis simultáneo de Cd, Cu, Ni, Cr y Pb mediante ET AAS**

El contenido de Cd, Cu, Ni, Cr y Pb en las muestras se determinó de manera simultánea por ET AAS. Para ello se empleó una mezcla de 5 μg de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 5 μg de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, denominada modificador universal, como modificador químico; un volumen de inyección de 20 μL; y un programa de temperatura optimizado y validado previamente (Urdaneta, 2010; Álvarez y Carrillo, 2012), el cual se muestra en la Tabla 19. Los factores de dilución aplicados a las muestras se pueden observar en la Tabla 20.

**Tabla 19.** Programación de temperatura para determinación simultánea de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb por ET AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de permanencia (s)	Flujo de Ar (ml min <sup>1</sup> )
Secado I	110	1	20	250
Secado II	130	15	30	250
Calcinado	600	10	20	250
Enfriamiento	30	1	2	250
Atomización	2100	0	6	*
Limpieza	2450	1	3	250

\*Tiempo de lectura (s): Cd 2,0; Cu 5,5; Cr 3,5; Ni 5,0; Pb 3,0.

**Tabla 20.** Factores de dilución aplicados para la determinación de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb mediante ETAAS

Algas	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
<i>Padina gymnospora</i> , <i>Cladophora dalmática</i> (112,150) y <i>Ulva lactuca</i>	2	2	2	2	2
<i>Galaxaura</i>	3	3	3	3	3
<i>C. dalmática</i> (142)	4	4	4	4	4
<i>Laurencia</i> y <i>Hypnea spiniella</i>	6	6	6	6	6
<i>Bryopsis plumosa</i>	10	10	10	10	10
Esponjas					
<i>N. erecta</i> (P.A.E) y <i>A. compressa</i> (CO)	2	2	2	2	2
<i>N. erecta</i> (CA, CH y BO)	3	3	3	3	3
<i>A. compressa</i> (SMP, BB)	5	5	5	5	5
<i>A. fistularis</i> (PAE, PAN), <i>N. erecta</i> (GA, PAN)	6	6	6	6	6
<i>A. fistularis</i> (CH, GA)	8	8	8	8	8
<i>A. fistularis</i> (BO, CA)	9	9	9	9	9
<i>A. fistularis</i> (Isla de Aves)	17	17	17	17	17
Sedimentos					
Sedimento 500-210 µm (Isla de Aves), Sedimento Total (Isla de Aves), Sedimento 500-210 µm (Localidad 1, 3, 4, 5 y 6), Sedimento Total (Localidad 5)	4	4	4	4	4
Sedimento <210 µm (Localidad 5), Sedimento Total (Localidad 1, 2, 3)	5	5	5	5	5
Sedimento <210 µm (Localidad 1, 3 y 4)	7	7	7	7	7
Sedimento Total (Localidad 4)	15	15	15	15	15
Sedimento <210 µm (Localidad 2)	25	25	25	25	25
Sedimento <125 µm (Localidad A y C)	5	5	240	5	240
Sedimento <125 µm (Localidad B)	5	5	280	5	280
Sedimento 210-125 µm (Localidad A y C)	1	10	10	1	10
Sedimento 210-125 µm (Localidad B)	1	25	25	1	25

## **Análisis de Fe, Mn y Zn mediante FAAS**

El contenido de Fe, Mn y Zn en las muestras de algas, esponjas y sedimentos se determinó mediante la determinación por FAAS, usando la mezcla acetileno-aire. Las condiciones de operación empleadas son las indicadas en el manual del equipo. La determinación de Mn se llevó a cabo de manera directa, sin diluir las muestras.

### **4.3.4. Técnica cuantitativa de análisis del contenido metálico**

El análisis del contenido metálico se realizó por duplicado empleando las metodologías optimizadas. La técnica cuantitativa empleada será la curva de calibración externa, empleando los intervalos de concentración mostrados en la Apéndice 1.

Las metodologías de análisis mediante CV-AFS y ETAAS ya fueron validadas con las muestras de referencia certificadas del tejido de ostras (Material certificado NIST – 1566b) (Urdaneta, 2010) y sedimento lacustre (LKSD4 y BCR-701) (Álvarez y Carrillo, 2012).

La validación de las metodologías de evaluación del contenido metálico total en sedimentos marinos fue realizada por Guaura (2016) con una muestra certificada de sedimentos marinos (Material certificado CRM NCS DC 75305(T)).

Adicionalmente, se determinó la figura de mérito del método límite de detección ( $LOD=3s_B/m$ ) asociado a la sensibilidad, donde  $s_dv$  es la desviación estándar del valor del promedio;  $S_B$  es la desviación estándar del valor promedio de diez lecturas de un blanco; y  $m$  la pendiente de la curva de calibración externa.

### **4.3.5. Estudio ambiental de las muestras**

El resultado del contenido metálico determinado en las muestras fue comparado con las concentraciones reportadas por otros autores y/o establecidas en normas nacionales e internacionales (The National Oceanic and Atmospheric

Administration (NOAA), Environmental Protection Agency (EPA), World Health Organization (WHO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS)).

Los índices de contaminación, FE e Igeo, fueron determinados de acuerdo a lo establecido por Sutherland (2000) y Müller (1981), respectivamente.

Para establecer la distribución espacial de los elementos en el sistema, se aplicaron pruebas de contraste entre localidades: ANOVA de una vía, o pruebas no paramétricas de ser necesarias (contraste U de Mann - Whitney, contraste rápido de Tukey, Prueba de Kruskal - Wallis o Prueba de Mood).

Se aplicó la técnica de agrupamiento Análisis de Componentes Principales (PCA), para establecer las posibles correlaciones entre las variables.

#### **4.4. Lugar de trabajo**

El tratamiento de las muestras y su análisis químico se realizarán en los laboratorios del Centro de Química Analítica (CQA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

## V. Resultados

### 5.1 Figuras de mérito de las metodologías analíticas empleadas

Las figuras de mérito determinadas, asociadas a la sensibilidad, fueron: la pendiente de la curva de calibración ( $m$ ), la masa característica para los análisis en ET AAS ( $m_0 = 0,0044/m$ , donde  $m$  es la pendiente de la curva de calibración) y el límite de detección instrumental ( $LOD_i = 3sdv_{bk}/m$ , donde  $sdv_{bk}$  es la desviación estándar de diez medidas del blanco), y el límite de detección del método ( $LOD_m = LOD_i/Fd$ , donde  $Fd$  es el factor de dilución de la muestra), el cual varía de acuerdo a cada tipo de muestra. Los valores obtenidos para dichas figuras de mérito se muestran en la Tabla 21.

**Tabla 21.** Figuras de mérito de las metodologías de análisis empleadas

Elemento	$m_0$ ( $\mu\text{g}$ )	$LOD_i$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$LOD_m$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Técnica analítica
Cd	3,5	0,04	0,001 - 0,02	ETAAS
Cr	5,0	0,19	0,001 - 0,095	ETAAS
Cu	24	0,66	0,001 - 0,33	ETAAS
Fe		56	2,8 - 56	FAAS
Hg		0,0047	0,0001 - 0,001	CV AFS
Mn		3,4	3,4	FAAS
Ni	30	0,21	0,007 - 0,10	ETAAS
Pb	47	0,42	0,001 - 0,21	ETAAS
Zn		20,8	1,3 - 20,8	FAAS

## 5.2 Análisis de las muestras

El intervalo de concentración y mediana obtenidas para los elementos en cada tipo de muestra y por cada región aparece en la Tabla 22.

Los resultados muestran que en los tres tipos de muestras los elementos mayoritarios son el Fe>Mn>Zn, presentándose en mayor concentración en los sedimentos el Fe y el Mn, y el Zn en las esponjas. En relación a los minoritarios, las esponjas mostraron las mayores concentraciones de Cd, Cu, Ni y Hg; en las algas el Pb. El Cr es comparable en los tres tipos de muestra.

### **Sedimentos**

#### **Distribución granulométrica**

Las muestras de sedimentos en la región Isla de Aves y la región Píritu-P.N. Mochima, mostraron la distribución granulométrica mostrada en la Tabla 23, Tabla 24 y la Figura 12, respectivamente.

La fracción fina <210  $\mu\text{m}$  obtenida en los sedimentos marinos analizados en la región de Isla de Aves (~1%) fue menor que la determinada en los sedimentos de la región Píritu-P.N. Mochima (2% - 32%), observándose en esta región los menores porcentajes en las localidades de Isletas Sureste, Cautaro y Chimana, y el mayor porcentaje en la localidad de Borracho.

En la fracción 2000 - 210  $\mu\text{m}$ , los sedimentos marinos de la región de Isla de Aves presentaron porcentajes por encima del 80%;y en el caso de la región Píritu-P.N. Mochima se observaron porcentajes entre el 63% y 88% presentándose los menores

**Tabla 22.** Intervalo y mediana de concentraciones determinadas en algas, esponjas y sedimentos marinos (Valores en base a masa seca, mg kg<sup>-1</sup>)

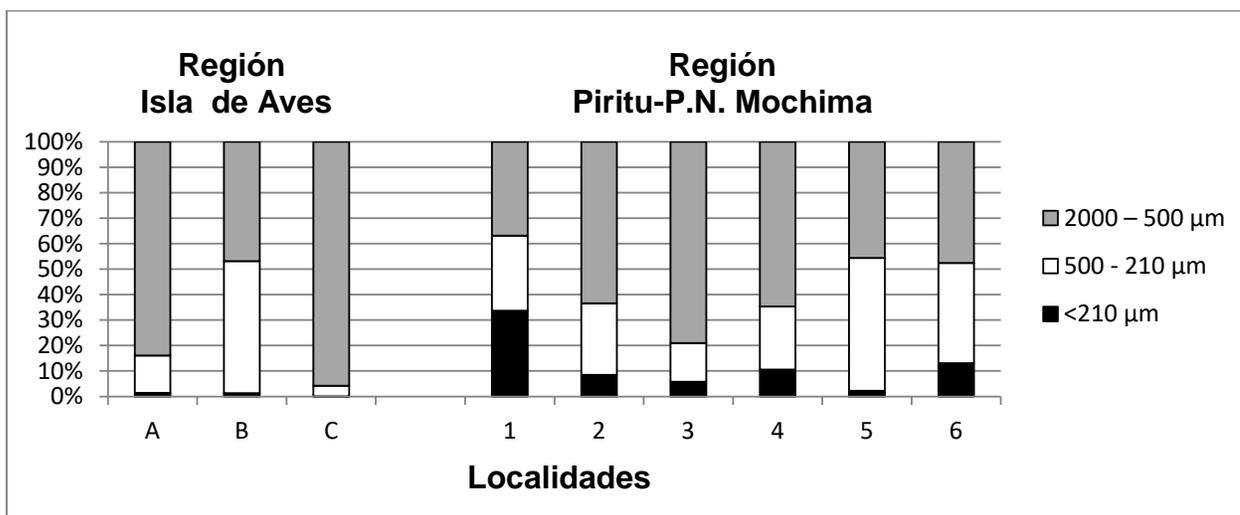
	n	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>General</b>										
Algas	19	0,1 - 2,5 0,2	1,1 - 21,2 1,7	2 - 9 5	41 - 7140 70	0,04 - 0,15 0,07	22 - 77 32	3 - 18 6	0,7 - 11,5 2,5	19 - 70 27
Esponjas	98	0,2 - 7,9 2,0	0,5 - 4,1 2,0	2 - 42 21	14 - 2975 167	0,04 - 0,83 0,09	9 - 85 45	3 - 89 15	0,5 - 6,9 1,6	10 - 317 35
Sedimentos	18	ND - 0,2 0,1	1,2 - 7,8 2,5	4 - 34 11	116 - 1354 529	0,01 - 0,04 0,02	70 - 142 98	1 - 7 2	1,0 - 5,4 1,7	12 - 50 17
<b>Región 1: Isla de Aves</b>										
Algas	12	0,1 - 0,5 0,2	1,1 - 2,3 1,6	4 - 7 5	41 - 131 101	0,05 - 0,15 0,07	22 - 43 29	5 - 15 6	1,1 - 4,6 2,1	19 - 31 26
Esponjas	38	0,7 - 7,1 2,0	0,7 - 4,1 1,9	6 - 42 22	14 - 231 28	0,05 - 0,83 0,08	20 - 66 33	4 - 89 15	0,7 - 6,9 2,1	10 - 43 23
Sedimentos	6	ND - 0,1 0,1	2,0 - 3,5 3	15 - 34 22	116 - 143 123	0,02 - 0,04 0,03	70 - 80 72	1 - 3 2	1,3 - 5,4 2,2	12 - 19 17
<b>Región 2: Píritu-P.N. Mochima</b>										
Algas	7	0,2 - 2,5 0,9	1,4 - 21,2 5,4	2 - 9 4	250 - 7140 4187	0,04 - 0,13 0,08	30 - 77 45	3 - 18 7	0,7 - 11,5 4,6	29 - 70 42
Esponjas	60	0,2 - 4,7 2,0	0,5 - 3,7 2,1	2 - 38 13	241 - 2975 416	0,04 - 0,60 0,22	9 - 85 67	3 - 66 19	0,5 - 3,5 1,2	46 - 317 122
Sedimentos	12	ND - 0,2 0,1	1,2 - 7,8 3,4	4 - 13 6	447 - 1354 963	0,01 - 0,02 0,02	93 - 142 102	0,5 - 7,0 2,3	1,0 - 3,0 1,7	13 - 50 18

**Tabla 23.** Distribución granulométrica (% p/p) de las muestras de sedimentos en la región de Isla de Aves

Localidad	Prof. (m)	<2000 $\mu\text{m}$			Detalle <210 $\mu\text{m}$		
		2000 - 500 $\mu\text{m}$	500 - 210 $\mu\text{m}$	<210 $\mu\text{m}$	210 - 125 $\mu\text{m}$	125 - 63 $\mu\text{m}$	<63 $\mu\text{m}$
A-Sur Medio prof.	20,9	74	13	1,2	0,6	0,5	
B-Cerca de la Olla	12	38	42	1,1	1,0	0,1	
C-Cerca de Boya Blanca	8	93	4	0,1	0,05	0,05	

**Tabla 24.** Distribución granulométrica (% p/p) de las muestras de sedimentos en la región Píritu-P.N. Mochima

Localidad	Prof. (m)	<2000 $\mu\text{m}$			Detalle <210 $\mu\text{m}$		
		2000 - 500 $\mu\text{m}$	500 - 210 $\mu\text{m}$	<210 $\mu\text{m}$	210 - 125 $\mu\text{m}$	125 - 63 $\mu\text{m}$	<63 $\mu\text{m}$
1-Borracho	8	35	28	32	21,7	9,5	1,1
2-Chimana	8,7	45	20	6	4,4	1,3	0,7
3-Cautaro	7,2	68	13	5	2,5	1,4	0,7
4-Garrapata	6,7	55	21	9	5,5	2,5	1,3
5-Isletas Sureste	5	41	47	2	1,7	0,3	
6-Isletas Norte	7,9	40	33	11	5,6	3,5	1,5



**Figura 12.** Distribución granulométrica de los sedimentos (% p/p)

porcentajes en las localidades de Borracho y Chimana, y el mayor en la de Isletas Sureste.

Estudios en sedimentos marinos, tanto a nivel mundial como en el Mar Caribe, presentan porcentajes alrededor del 80% en la fracción  $>210 \mu\text{m}$  (Costa *et al.*, 2008; González, 2010). En esta fracción, Costa *et al.* (2008) obtuvieron para sedimentos marinos de la Península Ibérica un porcentaje mayor al 75%; González (2010) obtuvo en la Cuenca de Cariaco y en zonas aledañas a Isla La Tortuga un 90%; y Guaura (2016) obtuvo en el análisis de sedimentos marinos de Isla de Aves un porcentaje superior al 90%, que corresponde a los valores obtenidos en este trabajo.

### **Concentración de Metales**

El análisis químico de los sedimentos se realizó en las fracciones del sedimento  $<2000 \mu\text{m}$ , considerándose esta fracción analizada como el 100% de los sedimentos.

La Tabla 25 contiene los intervalos de concentración total determinados en los sedimentos analizados, además de los valores obtenidos en Isla de Aves para sedimentos profundos por Guaura (2016) y en sedimentos superficiales por Camposano *et al.* (2005); los señalados por Turekian y Wedepohl (1961) para rocas sedimentarias carbonáticas y sedimentos carbonáticos de mar profundo; así como los valores, directrices para la calidad de los sedimentos marinos reportados por agencias internacionales como la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2005) y la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, 2013).

Los intervalos de concentración determinados para todos los elementos (Tabla 25) en los sedimentos de la región de Isla de Aves fueron menores que los señalados por las publicaciones internacionales excepto para Cd y Cu que resultaron mayores que los referidos por Turekian para los sedimentos carbonáticos de mar profundo. De

manera particular las concentraciones determinadas en la localidad A, al este de la Isla, para Cr, Cu, Ni y Pb fueron mayores que las determinadas al oeste y sur de la Isla, y para Fe, Hg, Mn y Zn fueron comparables entre las localidades. Las concentraciones determinadas para Cd, Cr, Fe y Hg fueron mayores, y las de Cu, Pb y Zn menores que las reportadas por Guaura (2016) en otras localidades de la región de Isla de Aves situadas al norte y oeste de la Isla.

**Tabla 25.** Intervalo de concentración de metales pesados determinado en los sedimentos y otros valores reportados (mg Kg<sup>-1</sup>)

Referencia	Tipo	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Este trabajo	Isla de Aves	ND - 0,073	2,0 - 3,5	14,8 - 34	116 - 143	0,017 - 0,040	70 - 80	1,2 - 2,7	1,3 - 5,4	12 - 19
	P.N. Mochima	0,009 - 0,15	1,2- 7,8	4,2- 13	447 - 1354	0,013 - 0,024	93 - 142	0,5 - 7,0	1,0 - 3,0	13 - 50
Guaura (2016)	Profundos Isla de Aves	0,05 - 0,013	1,0 - 2,6	39 - 166	65 - 113	0,008 - 0,014		1,6 -1,7	2,6 - 16,3	13,4 - 36,7
Camposano <i>et al.</i> (2005)	Superficiales I. de Aves		<100	<40	979	<5	97	<70	16	<20
López <i>et al.</i> (2006)	Laguna de Píritu	0,00 - 1,74	0,00 - 102,22		0,00 - 33600				0,00 - 12,40	
Turekian y Wedepohl (1961)	RCS <sup>1</sup>	0,035	11	4	3800	0,04	1100	20	9	20
	SCMP <sup>2</sup>	0,0X	11	30	9000	9	1000	30	9	35
EPA, 2013 <sup>1</sup>	Sed. Marino	0,6	36	28				19	37	98
NOAA, 2005 <sup>2</sup>	SQG TEC <sup>3</sup>	0,99	43,4	32		0,18		22,7	36	120
	SQG MEC <sup>3</sup>	3,0		91		0,64			83	290
	SQG PEC <sup>3</sup>	5,0	149	150		1,10		36	130	460

<sup>1</sup>RCS (Roca Carbonatica Sedimentaria); SCMP (Sedimento Carbonatico de Mar Profundo)

<sup>2</sup>SQG (Sediment quality guideline): pautas de calidad de sedimentos: TEC (Threshold effect concentration): Concentración de efecto umbral; TEM (Medium effect concentration): Concentración de efecto medio; PEC (Probable effect concentration): Concentración de efecto probable.

En el caso de la región Píritu-P.N. Mochima, las concentraciones totales de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn determinadas fueron menores que los valores reportados por la EPA y la NOAA para sedimentos marinos y menores que los determinados por Lopez *et al.* (2005) en la Laguna de Píritu. Sin embargo, las concentraciones obtenidas en esta región fueron mayores que las determinadas en la región de Isla de Aves.

En las tablas 26 y 27, y figuras 13 y 14 se presentan las concentraciones, %p/p y distribución granulométrica de cada región. Los resultados muestran que la región

Píritu-P.N. Mochima presentó las concentraciones totales mayores para todos los elementos, excepto el Hg y Cd, en las localidades de Isletas Norte, seguidas por Chimana y Borracho; y las menores concentraciones, se presentaron en la localidad de Cautaro; mientras que en la fracción <210  $\mu\text{m}$ , las concentraciones determinadas en la región de Isla de Aves para Cu, Hg, Pb y Zn fueron superiores que en la región Píritu-P.N. Mochima, donde se obtuvieron las concentraciones mayores para Cd, Cr, Fe, Mn y Ni.

En la Tabla 28 se observa que en la fracción <210  $\mu\text{m}$ , algunas localidades de la región Píritu-P.N. Mochima presentaron concentraciones superiores de Cr, Ni y Pb que las reportadas por Hernández *et al.* (2008) para el Sur de las Isletas y el Morro de Puerto la Cruz. Los resultados de la Tabla 27 concuerdan en que las concentraciones mayores para estos elementos en la fracción <210  $\mu\text{m}$  se presentaron en las localidades de Isletas Norte y Chimana (cerca del Morro de Puerto la Cruz).

Los índices de contaminación FE (con y sin normalización con Fe) y el Igeo, fueron determinados para las muestras de la región de Isla de Aves, empleando como referencia los valores de Camposano *et al.* (2005) para sedimentos superficiales, y los de Turekian y Wedepolh (1961) para rocas carbonáticas sedimentarias y sedimentos carbonáticos de mar profundo; y para las muestras de la región Píritu-P.N. Mochima los valores reportados por la EPA para sedimentos marinos (resultados en Apéndices 2, 3 y 4).

Los resultados obtenidos para el FE sin normalizar estuvieron por debajo de la unidad y los resultados para el Igeo fueron negativos, exceptuando los obtenidos para Cd y Cu en la región de Isla de Aves empleando los valores de Turekian para rocas carbonáticas sedimentarias. En este caso se obtuvieron valores de FE para el Cu que indican enriquecimiento moderado de los sedimentos y para el Cd valores de no enriquecimiento; mientras que los valores del Igeo obtenidos para el Cu indican que los sedimentos están moderadamente contaminados en las localidades B y C y de

**Tabla 26.** Concentración, desviación estándar y concentración porcentual de elementos en los sedimentos de la región de Isla de Aves ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )

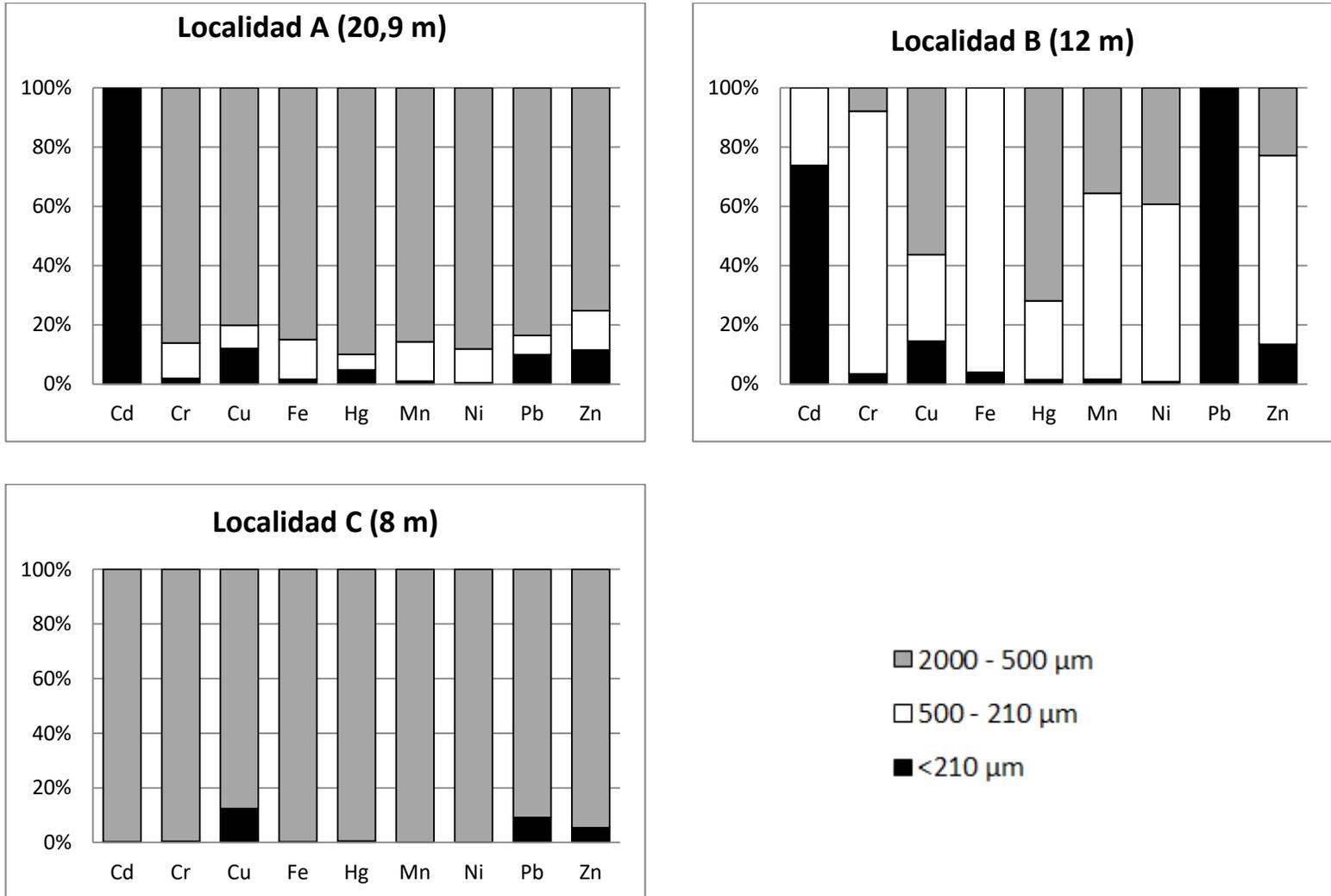
Fracción ( $\mu\text{m}$ )	% p/p	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Localidad A</b>										
Total		ND	3,43 $\pm$ 0,04	28 $\pm$ 8	130 $\pm$ 3	0,030 $\pm$ 0,002	79 $\pm$ 2	1,8 $\pm$ 0,1	5,2 $\pm$ 0,3	12 $\pm$ 1
<125	0,6	0,33 $\pm$ 0,01(92%)	10 $\pm$ 2(1%)	619 $\pm$ 80(10%)	244 $\pm$ 1(0,9%)	0,27 $\pm$ 0,02(4,1%)	69 $\pm$ 2(0,4%)	1,72 $\pm$ 0,01(0,4%)	96 $\pm$ 8(8%)	215 $\pm$ 14(8%)
210 – 125	0,7	0,03 $\pm$ 0,02(8%)	2,9 $\pm$ 0,1(0,6%)	76 $\pm$ 7(2%)	140 $\pm$ 15(0,7%)	0,03 $\pm$ 0,01(0,7%)	66,3 $\pm$ 0,4(0,6%)	ND	11 $\pm$ 4(1,5 %)	57 $\pm$ 13(3%)
<210	1,3	0,18 $\pm$ 0,01(100%)	6,7 $\pm$ 0,1(1,6%)	347 $\pm$ 40(12%)	192 $\pm$ 1(1,6%)	0,15 $\pm$ 0,01(4,8%)	67 $\pm$ 1(1%)	0,86 $\pm$ 0,01(0,4%)	53 $\pm$ 6(9%)	136 $\pm$ 14(11%)
500 – 210	15	ND (0%)	2,9 $\pm$ 0,1(12%)	15,4 $\pm$ 0,2(8%)	123 $\pm$ 2(13%)	0,011 $\pm$ 0,002(5%)	74 $\pm$ 1(13%)	1,45 $\pm$ 0,07(11%)	2,38 $\pm$ 0,04(6,5%)	11,26 $\pm$ 0,04(13%)
2000 – 500	84	ND (0%)	3,0 $\pm$ 0,1 (86%)	28,4 $\pm$ 0,1 (80%)	113 $\pm$ 1 (85%)	0,027 $\pm$ 0,002 (90%)	69 $\pm$ 1 (86%)	1,7 $\pm$ 0,1 (88%)	4,5 $\pm$ 0,1 (84%)	9,8 $\pm$ 0,1 (75%)
<b>Localidad B</b>										
Total		0,068 $\pm$ 0,008	2,1 $\pm$ 0,2	21 $\pm$ 9	117 $\pm$ 1	0,03 $\pm$ 0,01	72 $\pm$ 1	2 $\pm$ 1	1,4 $\pm$ 0,1	17 $\pm$ 3
<125	0,1	0,20 $\pm$ 0,04(0,4%)	12 $\pm$ 10(1%)	1203 $\pm$ 375(11%)	532 $\pm$ 8(1%)	0,113 $\pm$ 0,002(0,7%)	65,9 $\pm$ 0,1(0,2%)	2,3 $\pm$ 0,6(0,2%)	237 $\pm$ 55(85%)	891 $\pm$ 115(10%)
210 – 125	1,2	0,15 $\pm$ 0,07(3%)	2,9 $\pm$ 0,5(2%)	40 $\pm$ 7(3%)	239 $\pm$ 77(3%)	0,014 $\pm$ 0,001(0,8%)	61,8 $\pm$ 0,1(1%)	1 $\pm$ 1(0,6%)	75 $\pm$ 5(15%)	30,6 $\pm$ 0,3(3%)
<210	1,3	0,17 $\pm$ 0,05(3,4%)	6,4 $\pm$ 0,1 (3%)	434 $\pm$ 50 (14%)	339 $\pm$ 10(4%)	0,047 $\pm$ 0,001(1,5%)	63 $\pm$ 1(1,2)	0,8 $\pm$ 0,02(0,8%)	89 $\pm$ 7(100%)	32,2 $\pm$ 0,3(13%)
500 – 210	52	0,12 $\pm$ 0,01(96,6%)	2,8 $\pm$ 0,1(89%)	9,2 $\pm$ 0,2(29%)	169 $\pm$ 15(96%)	0,012 $\pm$ 0,004(27%)	68 $\pm$ 2(63%)	1,8 $\pm$ 0,7(60%)	1,4 $\pm$ 0,3(0,3%)	16,3 $\pm$ 0,4(64%)
2000 – 500	47	ND (0%)	0,2 $\pm$ 0,1 (8%)	12 $\pm$ 0,1 (56%)	ND (0%)	0,02 $\pm$ 0,01(72%)	26 $\pm$ 1 (36%)	0,8 $\pm$ 0,1(39%)	ND (0%)	3,9 $\pm$ 0,1(23%)
<b>Localidad C</b>										
Total		0,059 $\pm$ 0,03	2,51 $\pm$ 0,04	19 $\pm$ 4	130 $\pm$ 18	0,026 $\pm$ 0,004	71 $\pm$ 1	1,3 $\pm$ 0,1	2 $\pm$ 1	17,6 $\pm$ 0,1
<125	0,5	0,14 $\pm$ 0,02(0,2%)	12 $\pm$ 2(0,3%)	3147 $\pm$ 110(12%)	261 $\pm$ 39(0,1%)	0,17 $\pm$ 0,01(0,5%)	57 $\pm$ 1(0,1%)	1,8 $\pm$ 0,1(0,1%)	430 $\pm$ 29(8%)	1217 $\pm$ 15(5%)
210-125	0,5	0,10 $\pm$ 0,02(0,1%)	2,9 $\pm$ 0,3(0,1%)	74 $\pm$ 6(0,3%)	244 $\pm$ 25(0,1%)	0,03 $\pm$ 0,01(0,1%)	74 $\pm$ 1(0,1%)	ND (0%)	14 $\pm$ 7(0,5%)	65 $\pm$ 3(0,3%)
<210	0,1	0,12 $\pm$ 0,02(0,3%)	8,5 $\pm$ 1(0,4%)	1755 $\pm$ 55(12%)	253 $\pm$ 30(0,2%)	0,11 $\pm$ 0,01(0,6%)	64 $\pm$ 1(0,2%)	0,97 $\pm$ 0,1(0,1%)	269 $\pm$ 15(9%)	695 $\pm$ 8(5%)
500 – 210	4	0,08 $\pm$ 0,01(6%)	2,4 $\pm$ 0,3(4%)	14 $\pm$ 1(3%)	129 $\pm$ 18(4%)	0,012 $\pm$ 0,001(2%)	67,9 $\pm$ 0,1(4%)	1,8 $\pm$ 0,7(6%)	1,4 $\pm$ 0,1(3%)	15,91 $\pm$ 0,03(4%)
2000 – 500	96	0,06 $\pm$ 0,01(94%)	2,4 $\pm$ 0,1 (95%)	16 $\pm$ 1 (85%)	124 $\pm$ 10(95%)	0,016 $\pm$ 0,001 (97%)	68 $\pm$ 1(96%)	2,6 $\pm$ 0,1(94%)	2,7 $\pm$ 0,1(88%)	14 $\pm$ 1(91%)

\*Porcentaje calculado en base a los Sedimentos < 2000  $\mu\text{m}$

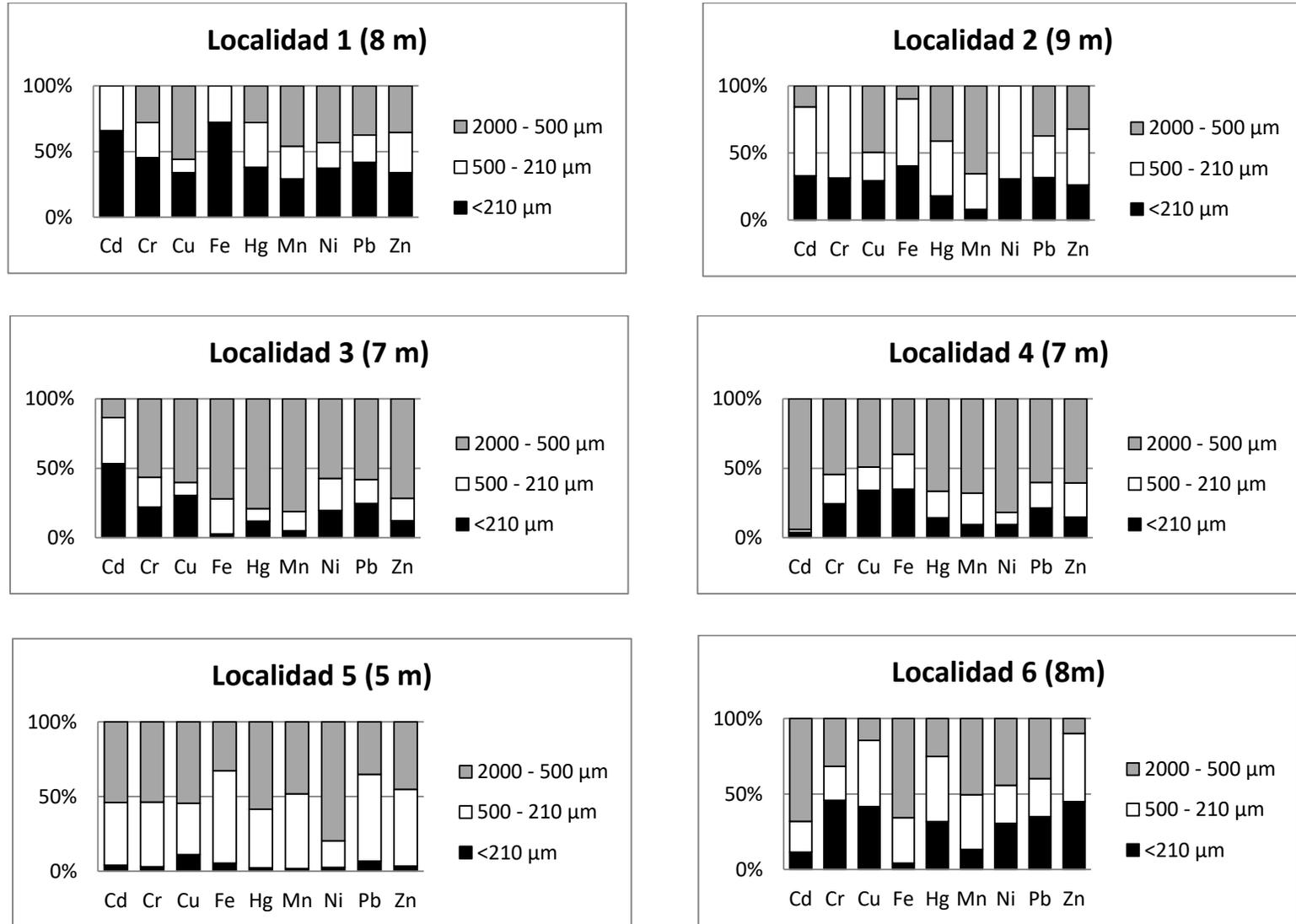
**Tabla 27.** Concentración, desviación estándar y concentración porcentual de metales en sedimentos de la región Píritu-P.N. Mochima ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )

<b>Fracción % p/p* (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	
<b>Localidad 1: Borracho</b>										
<b>Total</b>	<b>0,15 ± 0,01</b>	<b>3 ± 1</b>	<b>5,0 ± 0,3</b>	<b>1117 ± 99</b>	<b>0,017 ± 0,004</b>	<b>105 ± 3</b>	<b>2 ± 1</b>	<b>1,3 ± 0,4</b>	<b>20 ± 1</b>	
<210	33	0,25 ± 0,02(66%)	4 ± 1 (45%)	5 ± 2 (34%)	2661 ± 82(72%)	0,019 ± 0,003 (38%)	90 ± 2 (30%)	2,2 ± 0,3 (37%)	1,6 ± 0,1 (42%)	20 ± 2 (34%)
500 – 210	29	0,15 ± 0,02(34%)	2,77 ± 0,14 (27%)	1,75 ± 0,02 (10%)	1192 ± 77(28%)	0,02 ± 0,01 (34%)	89,7 ± 0,2 (25%)	1,34 ± 0,13 (20%)	0,93 ± 0,01 (21%)	21,1 ± 0,3 (31%)
2000 – 500	36	ND (0%)	0,8 ± 0,1(28%)	2,8 ± 0,1(56%)	ND (0%)	0,005 ± 0,001 (28%)	48 ± 1 (46%)	0,9 ± 0,1(43%)	0,5 ± 0,1(37%)	7 ± 1(35%)
<b>Localidad 2: Chimana</b>										
<b>Total</b>	<b>0,137 ± 0,002</b>	<b>5 ± 1</b>	<b>10 ± 5</b>	<b>1048 ± 337</b>	<b>0,020 ± 0,001</b>	<b>100 ± 2</b>	<b>3,9 ± 0,7</b>	<b>2,0 ± 0,7</b>	<b>35 ± 2</b>	
<210	8	0,5 ± 0,2 (33%)	22 ± 6 (31%)	52 ± 28 (30%)	4675 ± 656 (40,5%)	0,04 ± 0,01 (18%)	90 ± 3 (8%)	14 ± 6 (31%)	7 ± 3 (32%)	101 ± 43 (26%)
500 – 210	28	0,25 ± 0,01 (51%)	15,5 ± 0,2 (69%)	12 ± 1 (21%)	1862 ± 102 (50%)	0,029 ± 0,002 (41%)	93,7 ± 0,4 (26%)	13,4 ± 0,2 (69%)	2,2 ± 0,2 (31%)	52 ± 3 (42%)
2000 – 500	63	0,02 ± 0,1 (16%)	ND (0%)	8 ± 1 (50%)	100 ± 10 (9,5%)	0,008 ± 0,001(41%)	65 ± 1(66%)	ND (0%)	0,7 ± 0,1(37%)	11 ± 1(32%)
<b>Localidad 3: Cautaro</b>										
<b>Total</b>	<b>0,009 ± 0,007</b>	<b>1,4 ± 0,3</b>	<b>5,43 ± 0,07</b>	<b>1014 ± 191</b>	<b>0,018 ± 0,006</b>	<b>99 ± 2</b>	<b>0,6 ± 0,1</b>	<b>1,3 ± 0,3</b>	<b>14,8 ± 0,2</b>	
<210	6	0,09 ± 0,03 (53%)	5,8 ± 0,4 (22%)	31 ± 17 (31%)	527 ± 28 (9%)	0,040 ± 0,004 (12%)	93 ± 1 (5%)	2,2 ± 0,1 (20%)	6 ± 2 (25%)	34 ± 13 (12%)
500 – 210	15	0,02 ± 0,01 (33%)	2,0 ± 0,2 (21%)	3,4 ± 0,3 (9%)	1712 ± 291 (25%)	0,011 ± 0,003 (9%)	92,1 ± 0,5 (14%)	0,93 ± 0,09 (23%)	1,5 ± 0,4 (17%)	16 ± 1 (16%)
2000 – 500	79	0,001 ± 0,001(13%)	0,8 ± 0,1(57%)	3,3 ± 0,1(60%)	730 ± 10(72%)	0,014 ± 0,001(79%)	80 ± 1(81%)	0,3 ± 0,1(57%)	0,8 ± 0,1(58%)	11 ± 1(72%)
<b>Localidad 4: Garrapata</b>										
<b>Total</b>	<b>0,21 ± 0,03</b>	<b>2,1 ± 0,3</b>	<b>8 ± 4</b>	<b>468 ± 30</b>	<b>0,023 ± 0,001</b>	<b>92,65 ± 0,04</b>	<b>1,5 ± 0,1</b>	<b>2,4 ± 0,8</b>	<b>14 ± 1</b>	
<210	10,6	0,08 ± 0,03 (4%)	4,7 ± 0,4 (24,5%)	5 ± 11 (34%)	1496 ± 42 (35%)	0,03 ± 0,01 (14%)	81 ± 1 (10%)	1,3 ± 0,7 (10%)	4,7 ± 0,7 (21%)	19 ± 2 (15%)
500 – 210	24,7	0,02 ± 0,01 (2%)	1,79 ± 0,03 (21%)	5,4 ± 0,2 (17%)	476 ± 5 (25%)	0,018 ± 0,001 (19%)	84,3 ± 0,2 (22%)	0,53 ± 0,04 (9%)	1,78 ± 0,03 (18%)	14 ± 1 (25%)
2000 – 500	64,7	0,22 ± 0,01(94%)	1,14 ± 0,01(54,5%)	3,9 ± 0,1(49%)	187 ± 1(40%)	0,015 ± 0,001(66%)	63 ± 1 (68%)	1,23 ± 0,01(82%)	1,45 ± 0,01(60%)	8 ± 1(60%)
<b>Localidad 5: Isletas Sureste</b>										
<b>Total</b>	<b>0,05 ± 0,04</b>	<b>2,3 ± 0,2</b>	<b>5,8 ± 2,2</b>	<b>529 ± 35</b>	<b>0,020 ± 0,007</b>	<b>114 ± 1</b>	<b>1,7 ± 0,4</b>	<b>1,7 ± 0,2</b>	<b>15,3 ± 0,2</b>	
<210	2	0,09 ± 0,01 (4%)	3,1 ± 0,1 (3%)	29 ± 11 (11%)	1277 ± 13 (5%)	0,021 ± 0,001 (2%)	94 ± 2 (2%)	1,9 ± 0,2 (3%)	5,47 ± 0,06 (7%)	24 ± 2 (4%)
500 – 210	52	0,04 ± 0,01 (42%)	1,9 ± 0,2 (43%)	3,82 ± 0,04 (34,5%)	625 ± 14 (62%)	0,0150 ± 0,0002 (39%)	109 ± 2 (50%)	0,58 ± 0,02 (18%)	2 ± 1 (62%)	15,0 ± 0,5 (51%)
2000 – 500	46	0,03 ± 0,01(54%)	1,2 ± 0,1(54%)	3,16 ± 0,01(54,5%)	173 ± 10(33%)	0,012 ± 0,001(59%)	55 ± 1(48%)	1,4 ± 0,1(80%)	0,6 ± 0,1(31%)	6,9 ± 0,1(45%)
<b>Localidad 6: Isletas Norte</b>										
<b>Total</b>	<b>0,10 ± 0,01</b>	<b>10 ± 6</b>	<b>18 ± 12</b>	<b>3950 ± 2005</b>	<b>0,022 ± 0,001</b>	<b>136 ± 9</b>	<b>5 ± 3</b>	<b>4 ± 2</b>	<b>28 ± 6</b>	
<210	13	0,09 ± 0,02 (11%)	36 ± 20 (46%)	59 ± 45 (42%)	1311 ± 624 (4%)	0,055 ± 0,009 (32%)	141 ± 20 (13%)	12 ± 4 (31%)	11 ± 3 (35%)	99 ± 14 (45%)
500 – 210	39	0,05 ± 0,01 (21%)	5,7 ± 0,1 (23%)	20 ± 1 (44%)	3013 ± 40 (30%)	0,024 ± 0,002 (43%)	125,3 ± 0,5 (36%)	3,2 ± 0,2 (25%)	2,55 ± 0,04 (25%)	32,0 ± 0,5 (45%)
2000 – 500	48	0,07 ± 0,01(68%)	3,2 ± 0,1(32%)	3 ± 1(14%)	2594 ± 10(66%)	0,006 ± 0,001(25%)	69 ± 1(50%)	2,2 ± 0,1(44%)	2 ± 1(40%)	2,8 ± 0,1(10%)

\*Porcentaje calculado en base a los Sedimentos < 2000  $\mu\text{m}$



**Figura 13.** Concentración porcentual de metales por fracción granulométrica en las localidades de la región de Isla de Aves



**Figura 14.** Concentración porcentual de metales por fracción granulométrica en los sedimentos en la región Píritu-P.N. Mochima

**Tabla 28.** Intervalo de concentración en sedimentos en la fracción <210  $\mu\text{m}$  ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )

Referencia	Tipo	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Este trabajo	Isla de Aves	0,12 - 0,18	6,4 - 8,5	347 - 1775	192 - 339	0,047 - 0,150	63 - 67	1,7 - 2,3	53 - 269	136 - 695
	P.N. Mochima	0,08 - 0,5	3,1 - 36	5 - 59	527 - 4675	0,019 - 0,055	81 - 141	1,3 - 12	1,6 - 11	19 - 101
Hernández <i>et al.</i> (2008) (<134 $\mu\text{m}$ )	Entre Isletas de Píritu		<5 - 10					<5 - 11	<5	
	Al oeste de las Isletas		12 - 14					9 - 11	<5	
	Al Este de las Isletas		8 - 12					6 - 12	<5	
	Sur de las Isletas		25					24 - 29	<5	
	Morro de Puerto la Cruz		18 - 26					13 - 22	<5	
	Boca - Río Neveri		<5 - 10					5 - 16	<5	

moderados a fuertemente contaminados en la localidad A. Los resultados obtenidos para FE y el Igeo en la región Píritu-P.N. Mochima, estuvieron todos por debajo de la unidad, indicando origen natural de los elementos en los sedimentos.

Los valores de FE normalizados con Fe (Apéndice 3) obtenidos en las muestras de la región de Isla de Aves indican enriquecimiento de los sedimentos para casi todos los elementos en todas las localidades, siendo en algunos casos de enriquecimiento significativo a extremadamente alto. Para la región Píritu-P.N. Mochima no se realizó la determinación del FE normalizado ya que los valores de referencia de la EPA no contienen el valor de Fe.

La obtención de valores tan bajos para el FE sin normalizar y negativos para el Igeo en ambas regiones, así como los valores elevados obtenidos para el FE normalizado en la región de Isla de Aves podría indicar que los valores de referencia empleados no corresponden a la litología de las regiones.

## Algas

Las muestras de las especies de algas *Padina gymnospora* y *Cladophora dalmática* de la región de Isla de Aves, y las especies de algas *Ulva lactuca*, *Bryopsis plumosa*, *Galaxaura*, *Laurencia* y *Hypnea spiniella* de la región Píritu-P.N. Mochima, presentaron las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn mostradas en la Tabla 29. En esta tabla también se presentan los resultados de otros estudios locales realizados por Guaura (2016) en Isla de Aves, Camaray (2012) y Urdaneta (2010) en Cepe y el Edo. Vargas, Rodríguez *et al.* (2013) en Cepe y la Costa Central; además de los valores de línea base a nivel mundial reportados por Eisler (2010); para la Antártida, señalados por Farías *et al.* (2002) y Vodopívez *et al.* (2004); y para el Océano Atlántico señalados por Wallestein *et al.* (2009).

Es importante destacar que la concentración de metales en las algas varía con la especie, y que el número de muestras analizadas en este trabajo no es suficiente para realizar una comparación estadística. Sin embargo, los resultados en la Tabla 29 muestran que los intervalos de concentración determinados en la región de Isla de Aves para Cd, Cu, Hg y Ni son comparables a los valores determinados en la región de Píritu-P.N. Mochima, y que para Cr, Fe, Mn, Pb y Zn los mayores valores se obtuvieron en la región Píritu-P.N. Mochima.

En la región de Isla de Aves la especie *C. dalmática* recolectada presentó concentraciones mayores de Cd, Hg, Mn y Ni, y menor de Zn en la localidad A, ubicada al este de la Isla; en la localidad B, situada al oeste, frente la base naval de la Isla, se obtuvieron las mayores concentraciones de Cu y Fe; para el Pb, se obtuvo la mayor concentración en la localidad D, al sur oeste de la Isla.

Las concentraciones determinadas en este estudio para Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn, se encontraron dentro del intervalo determinado en los trabajos de Guaura (2016), Camaray (2012) y Urdaneta (2010) realizados en Isla de Aves; se destacan las mayores

**Tabla 29.** Intervalos de concentración, desviación estándar y mediana de metales determinados en las muestras de algas en la región de Isla de Aves y la región de Píritu-P.N. Mochima y otras reportadas (en peso seco, mg Kg<sup>-1</sup>)

	Lugar	n	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg <sup>1</sup>	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Todas</b>	<b>General</b> <sup>19</sup>		0,1 - 2,5	1,1 - 21,2	2 - 9	41 - 7140	43,2 - 148,4	22 - 77	3 - 18	0,7 - 11,5	19 - 70
<b>Todas</b>	<b>Isla de Aves</b> <sup>12</sup>		0,1-0,5	1,1 - 2,3	4 - 7	41 - 131	46,2 - 148,4	22 - 43	5 - 15	1,1 - 4,6	19 - 31
<b>Especie</b>	<b>Localidad</b>										
<i>P. gymnospora</i>	E	3	0,12 - 0,13 0,127 ± 0,006 0,13	1,08 - 1,54 1,3 ± 0,2 1,3	3,6 - 4,9 4,2 ± 0,7 4	41,3 - 53,0 46 ± 6 43,1	79,1 - 130,0 105 ± 25 105,8	37,7 - 43,1 40 ± 3 39,8	4,8 - 5,3 5,1 ± 0,3 5,2	1,1 - 1,3 1,23 ± 0,08 1,3	27,9 - 31,1 29 ± 2 28,7
<i>C. dalmatica</i>	D	3	0,16 - 0,18 0,17 ± 0,01 0,18	2,0 - 2,3 2,2 ± 0,1 2,2	3,1 - 5,3 4,7 ± 0,6 4,6	116,1 - 124,5 121 ± 4 120,9	50,9 - 65,8 59 ± 8 60,7	22,1 - 22,7 22,4 ± 0,3 22,3	5,0 - 5,9 5,4 ± 0,4 5,3	4,1 - 4,6 4,4 ± 0,3 4,4	25,7 - 28,7 28 ± 1 25,9
	A	3	0,4 - 0,5 0,48 ± 0,05 0,5	1,1 - 2,2 1,5 ± 0,6 1,16	5,1 - 5,2 5,2 ± 0,1 5,23	86,4 - 92,6 90 ± 3 91,2	129,6 - 148,4 137 ± 10 133,7	30,9 - 34,0 33 ± 1 33,8	13,0 - 14,9 14 ± 1 13,8	2,53 - 2,59 2,55 ± 0,03 2,53	18,5 - 19,9 19,2 ± 0,7 19,4
	B	3	0,13 - 0,14 0,137 ± 0,006 0,14	1,5 - 1,9 1,7 ± 0,2 1,7	6,5 - 7,1 6,7 ± 0,3 6,6	110,1 - 130,6 123 ± 11 127,0	46,2 - 69,4 60 ± 12 64,5	26,1 - 26,3 26,2 ± 0,1 26,3	6,3 - 6,4 6,38 ± 0,05 6,4	1,4 - 1,7 1,6 ± 0,2 1,7	23,9 - 25,7 24,7 ± 0,9 24,6
<b>Todas</b>	<b>Píritu - Parque Nacional Mochima</b> <sup>7</sup>		0,2 - 2,5	1,4 - 21,2	2 - 9	250 - 7140	43,2 - 131,4	28 - 77	3 - 18	0,7 - 11,5	29 - 70
<i>U. lactuca</i>	4	1	0,20 ± 0,01	1,56 ± 0,03	5 ± 3	1557 ± 44	51 ± 6	37,8 ± 0,6	4 ± 1	2,5 ± 0,2	34,0 ± 0,6
	2	1	0,5 ± 0,2	1,4 ± 0,4	3,1 ± 0,9	250 ± 5	49 ± 12	29,9 ± 0,2	6,9 ± 0,3	0,81 ± 0,01	29 ± 1
<i>B. plumosa</i>	5	1	1,12 ± 0,03	25 ± 4	6,8 ± 0,6	6818 ± 508	1 10 ± 24	77 ± 2	16 ± 3	7 ± 1	68,5 ± 0,8
	3	1	2,5 ± 0,2	9 ± 1	6,4 ± 0,5	7140 ± 500	131 ± 36	52 ± 3	7,34 ± 0,07	11 ± 1	49 ± 2
<i>Galaxaura</i>	3	1	1,09 ± 0,05	2,0 ± 0,4	2,1 ± 0,9	414 ± 3	43 ± 13	27,9 ± 0,2	4,5 ± 0,2	0,66 ± 0,01	32 ± 3
<i>Laurencia</i>	2	1	1,68 ± 0,02	8 ± 2	3,7 ± 0,6	1295 ± 61	52 ± 9	43 ± 1	17 ± 6	1,1 ± 0,5	48,3 ± 0,2
<i>H. spiniella</i>	2	1	1,09 ± 0,05	20 ± 1	9 ± 4	3506 ± 373	82 ± 28	70,7 ± 0,2	18 ± 7	3,5 ± 2,1	70 ± 19
<b>Otros estudios locales</b>											
Todos	Isla de Aves <sup>2</sup>		0,04 - 0,29	0,1 - 1,4	0,6 - 33,0		17 - 143		1,2 - 6,7	0,3 - 2,3	14,7 - 56,2
<i>P. gymnospora</i>	Isla de Aves <sup>2</sup> (n=1)		0,04	0,6	2,4		32		2,7	0,6	32,7
	Isla de Aves <sup>3</sup> (n=1)		1,0	0,11	2,02	38	50		1,2	0,52	5
	Cepe <sup>3</sup> (n=4)		0,67	0,6	4	46	140		1,95	0,48	13
	Edo. Vargas <sup>3</sup> (n=12)		0,7	36	11,5	49	100		16,4	4,4	16
	Costa Central <sup>4</sup> (n=3)		0,7	6	15		100		6	3	50
	Cepe <sup>4</sup> (n=1)		0,74	1,7	6,2		100		2,15	1,5	28
<i>U. lactuca</i>	Isla de Aves <sup>3</sup> (n=4)		0,51	1,1	3,7	210	70		1,3	0,48	29
<i>C. racemosa</i>	Isla de Aves <sup>2</sup> (n=1)		0,12	0,6	5,3		32		3,3	1,8	28,5
	l. de Coche <sup>5</sup> (n=6)		1,4	4,3	2,9		23		2,6	1,9	3
<i>P. papillosus</i>	Isla de Aves <sup>2</sup> (n=1)		0,19	0,6	2,2		18		3,86	0,7	18,9
<i>P. boergensenii</i>	Isla de Margarita <sup>5</sup> (n=2)		1,1	3,2	4		24		3,5	1,7	13
<b>Estudios Internacionales</b>											
<b>Diversas especies</b>	Mundial <sup>6</sup>		22	10	1,3		1000		10	2,3	1000
<b>4 especies</b>	Océano Atlantico <sup>7</sup>		0,29 - 1,19		0,95 - 3,26				1,00 - 6,65	0,09 - 0,18	9,85 - 17,06
<b>11 especies</b>	Antartida <sup>8</sup>		<10,4	1,8 - 11,1	1,0 - 15,2				1,80 - 8,76	<1,57	<15,0
<b>6 especies</b>	Antartida <sup>9</sup>		<2,4	1,6 - 12,2	<10,0					<8,7	13,3

<sup>1</sup>Concentración de Hg en µg Kg<sup>-1</sup>

<sup>2</sup>Guaura, 2016; <sup>3</sup>Camaray, 2012; <sup>4</sup>Urdaneta, 2010; <sup>5</sup>Rodríguez *et al.*, 2013; <sup>6</sup>Eisler, 2010; <sup>7</sup>Wallenstein *et al.*, 2009; <sup>8</sup>Fariás *et al.* 2002; <sup>9</sup>Vodopivec *et al.*, 2004

concentraciones de Ni obtenida en la localidad A y de Pb en la localidad D, correspondientes al este y sur oeste de Isla de Aves.

Los resultados obtenidos en las algas de Isla de Aves, son menores (Cd, Cr, Hg) o comparables (Cu, Ni y Zn) a los señalados en localidades limpias del Océano Atlántico y la Antártida (Wallestein *et al.* 2009, Farías *et al.* 2013 y Vodopívez *et al.* 2004); excepto para Ni en la localidad A; en relación a la región Píritu-P.N. Mochima, destacan las concentraciones mayores de Ni y Pb, en la localidad 2 (Chimana) y la localidad 5 (Isletas Sureste).

### **Eponjas**

Las concentraciones obtenidas para Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn en las muestras de *Amphimedon compressa*, *Aplisina fistularis* y *Niphates erecta* se muestran en la Tabla 30, junto a valores reportados para costas venezolanas y otros señalados como niveles base a nivel mundial.

Los valores determinados en la especie *A. compressa* para Cd, Cu y Pb fueron mayores a los reportados por Guaura en el 2016 para la misma especie colectada en Isla de Aves, comparables para Cr, Hg y Zn, y menores para Ni.

Las concentraciones obtenidas en la especie *N. erecta* para Cd, Cr y Ni son comparables, y para Cu y Pb menores, al estudio realizado en el P.N. Mochima y Los Roques por Urdaneta (2013). En el caso de Cd, Cr y Pb se obtuvieron concentraciones mayores, y de Cu y Ni menores, respecto a los determinados por Urdaneta (2013) en Los Roques.

**Tabla 30.** Intervalos de concentración, desviación estándar y mediana de metales determinados en las muestras de esponjas en la región de Isla de Aves y la región Píritu-P.N. Mochima (en peso seco) y otras reportadas ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )

	Lugar	N	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>General</b>	Todos		0,2-7,1 (2,0)	0,5-4,1 (2,05)	1,9-41,8 (21,1)	14-2975 (320,5)	42-834 (362)	9-85 (58,3)	2,9-88,9 (24,8)	0,5-6,9 (1,3)	10-317 ( )
	I. de Aves	38	0,7-7,1 (2,0)	0,7-4,1 (1,9)	6,0-41,8 (21,9)	14-231 (28,0)	49-834 (82)	20-66 (32,8)	4,1-88,9 (15,0)	0,7-6,9 (2,1)	10-43 (23,1)
	Píritu - P. N. Mochima <sup>60</sup>		0,2-4,7 (2,0)	0,5-3,7 (2,1)	1,9-38,1 (12,6)	241-2975 (416)	42-599 (217)	9-85 (67,1)	2,9-65,5 (18,8)	0,5-3,5 (1,2)	46-317 (121,7)
<b>Especie</b>	Localidad										
<b>A. compressa</b>	Todos (I. de Aves)	18	0,7 - 3,1 (1,5)	0,7 - 4,1 (1,7)	6,0 - 28,4 (18,4)	14 - 36 (22,0)	49 - 96 (74,5)	20 - 36 (23,8)	4,1 - 19,6 (9,6)	0,7 - 3,4 (2,0)	10 - 33 (16,3)
	A	7	1,1 ± 0,3	1,3 ± 0,5	8,4 ± 3,0	18 ± 5	80 ± 11	22 ± 2	7,3 ± 2,2	1,3 ± 0,3	20 ± 7
	B	10	2,1 ± 0,6	2,4 ± 1,0	22,1 ± 3,5	24 ± 6	68 ± 13	28 ± 4	13,0 ± 3,7	2,6 ± 0,7	16 ± 5
	C	1	0,8	0,9	12,1	35	89	36	4,3	2,1	16
<b>A. fistularis</b>	Todos	50	1,2 - 7,9 (3,6)	0,5 - 3,3 (2,1)	18,9 - 41,8 (26,4)	110 - 554 (302,1)	349 - 834 (549)	42 - 85 (67,1)	24,4 - 88,9 (54,0)	0,7 - 6,9 (1,5)	23 - 77 (52,2)
	Todos (I. de Aves)	20	4,8 ± 1,7 (5,4)	2,1 ± 0,5 (2,0)	30,5 ± 5,8 (30,7)	165 ± 30 (165,2)	740 ± 70 (746,5)	56 ± 8 (58,6)	65,5 - 88,9 (82,9)	1,0 - 6,9 (2,4)	34 ± 5 (35,0)
	B	16	5,2 ± 1,7	2,0 ± 0,4	30,3 ± 6,3	168 ± 30	750 ± 70	58 ± 6	82,7 ± 2,5	3,1 ± 1,67	33 ± 4
	C	4	3,6 ± 0,8	1,8 - 3,2	31,2 ± 3,5	154 ± 31	690 ± 90	50 ± 11	78,7 ± 10,9	2,2 ± 0,3	33 - 43
	Todos (Píritu - PNM)	30	2,7 ± 0,9 (2,4)	2,0 ± 0,7 (2,2)	18,9 - 38,1 (24,2)	380 ± 79 (377,7)	476 ± 71 (472,5)	66 ± 6 (71,0)	41,7 ± 11,4 (39,7)	1,3 ± 0,3 (1,3)	61 ± 9 (59,2)
	1	5	2,2 ± 0,1	2,7 ± 0,5	26,4 ± 3,7	410 ± 43	500 ± 50	65 ± 3	59,4 ± 5,3	1,5 ± 0,2	67 ± 9
	2	5	2,4 ± 1,3	2,3 - 2,6	26,4 ± 3,2	418 ± 59	550 ± 10	74 ± 4	50,3 ± 3,1	1,6 ± 0,3	73 ± 1
	3	5	3,7 ± 0,1	1,3 ± 0,2	24,6 ± 4,9	309 ± 10	420 ± 20	71 ± 3	36,7 ± 2,8	1,28 ± 0,05	53 ± 5
	4	5	3,0 ± 1,1	2,4 ± 0,2	20,8 ± 1,3	381 ± 90	430 ± 70	69 ± 4	42,1 ± 4,0	1,5 ± 0,3	59 ± 4
	5	5	2,4 ± 0,1	1,4 ± 0,8	30,5 ± 6,5	335 ± 91	430 ± 70	74 ± 4	28,6 ± 4,6	0,9 ± 0,3	57 ± 4
	6	5	2,6 ± 1,2	1,6 ± 0,7	22,2 ± 2,9	428 ± 96	520 ± 70	80 ± 5	33,3 ± 6,8	1,2 ± 0,2	56 ± 8
<b>N. erecta</b>	Todos (Píritu - PNM)	30	0,2 - 3,3 (1,0)	0,9 - 3,7 (2,1)	1,9 - 6,3 (4,1)	276 - 297 (543,2)	42 - 84 (56)	9 - 80 (44,3)	2,9 - 13,2 (5,0)	0,5 - 3,5 (1,0)	167 - 317 (261,2)
	1	5	0,7 ± 0,3	2,0 ± 0,4	4,0 ± 0,3	559 ± 99	47 ± 4	75 ± 3	6,1 ± 0,2	1,0 ± 0,2	258 ± 44
	2	5	0,6 ± 0,1	1,9 ± 0,8	4,6 ± 1,1	439 ± 136	57 ± 9	60 ± 2	3,5 ± 0,7	0,8 ± 0,3	251 ± 32
	3	5	1,2 ± 0,2	2,0 ± 1,1	4,3 ± 1,4	1270 ± 1002	54 ± 2	48 ± 3	6,3 ± 1,3	2,1 ± 1,3	243 ± 12
	4	5	2,3 ± 0,6	2,8 ± 0,6	4,0 ± 1,8	2760 ± 201	64 ± 10	24 ± 3	8,4 ± 3,4	0,9 ± 0,3	228 ± 56
	5	5	0,4 ± 0,2	1,2 ± 0,2	4,7 ± 1,4	354 ± 53	66 ± 14	12 ± 2	3,14 ± 0,02	0,7 ± 0,3	290 ± 10
	6	5	2,1 ± 1,0	2,9 ± 0,6	3,2 ± 0,5	566 ± 235	60 ± 7	39 ± 4	4,3 ± 0,7	1,3 ± 0,4	281 ± 15
<b>Otros Estudios Locales</b>											
<b>A. compressa</b>	Isla de Aves <sup>2</sup>	41	0,9 - 1,4	0,4 - 2,5	5,2 - 12,6		49 - 81		2,6 - 71	0,4 - 1,8	18 - 32
<b>N. erecta</b>	Isla de Aves <sup>2</sup>	8	0,4 - 0,7	0,1 - 1,8	2,5 - 5,1		34 - 59		11,7 - 21,4	0,7 - 1,3	31 - 54
	Mochima <sup>3</sup>	15	1,0 ± 0,7	2,2 ± 0,3	19,1 ± 3,7				3,3 ± 1,0	2,6 ± 1,5	
	Los Roques <sup>3</sup>	15	0,06 ± 0,04	0,52 ± 0,16	11,0 ± 4,4				23 ± 7	0,55 ± 0,08	
<b>Estudios Internacionales</b>											
<b>Mundial<sup>4</sup></b>			0,13 - 130		0,99 - 200		330		5 - 22	0,3 - 130	4,7 - 360
<b>Mar Rojo<sup>5</sup></b>			0,03 - 0,75		4,5 - 22,7		16 - 226			0,27 - 2,07	5,6 - 179
<b>Antartida<sup>6</sup></b>			8 - 42		3,8 - 22,1					0,1 - 7,0	22 - 86

<sup>1</sup>Intervalo de concentración y mediana (en paréntesis),  $\mu\text{g Kg}^{-1}$  para Hg.

<sup>2</sup>Guaura, 2016; <sup>3</sup>Urbina *et al.*, 2015; <sup>4</sup>Eisler, 2010; <sup>5</sup>Pan *et al.*, 2011; <sup>6</sup>Negri *et al.*, 2006.

Finalmente, los valores obtenidos en este estudio para Cd, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn se encuentran dentro de los intervalos reportados en estudios internacionales por Eisler., 2010, Pan *et al.*, 2011, y Negri *et al.*, 2006. En el caso de Cd el valor obtenido en este estudio fue mayor al intervalo reportado por Pan *et al.* (2011).

### **5.3 Estudios de contraste**

Para establecer comparaciones entre la capacidad de bioacumulación de las especies, y los contrastes entre las regiones y localidades para cada tipo de muestra, se aplicaron pruebas de contraste, paramétricas y no paramétricas, empleando el programa Statgraphics Centurion XVI.I. En los casos en que los datos presentaron una distribución normal y sin diferencias significativas entre las varianzas, se aplicó la prueba paramétrica de ANOVA, y en resto de los casos se aplicaron las pruebas no paramétricas de Kruskal –Wallis, la prueba de la mediana de Mood, y las pruebas de contraste de U. de Mann - Whitney o el contraste rápido de Tukey ( $P=0,05$ ).

#### **Acumulación en sedimentos**

##### ***Nivel de exposición de las regiones de muestreo***

Al aplicar las pruebas de contraste a las muestras de sedimentos recolectadas en las regiones de Isla de Aves ( $N=6$ ) y Píritu-P.N. Mochima ( $N=12$ ), se observaron diferencias significativas ( $P\leq 0,05$ ) en las concentraciones totales de Cu, Fe, Hg y Mn y sin diferencias para el resto de los metales (Tablas 31, Figura 15 y Apéndice 5), presentándose los mayores niveles de concentración de Cu y Hg en la región de Isla de Aves y de Fe y Mn en la región de Píritu-P.N. Mochima.

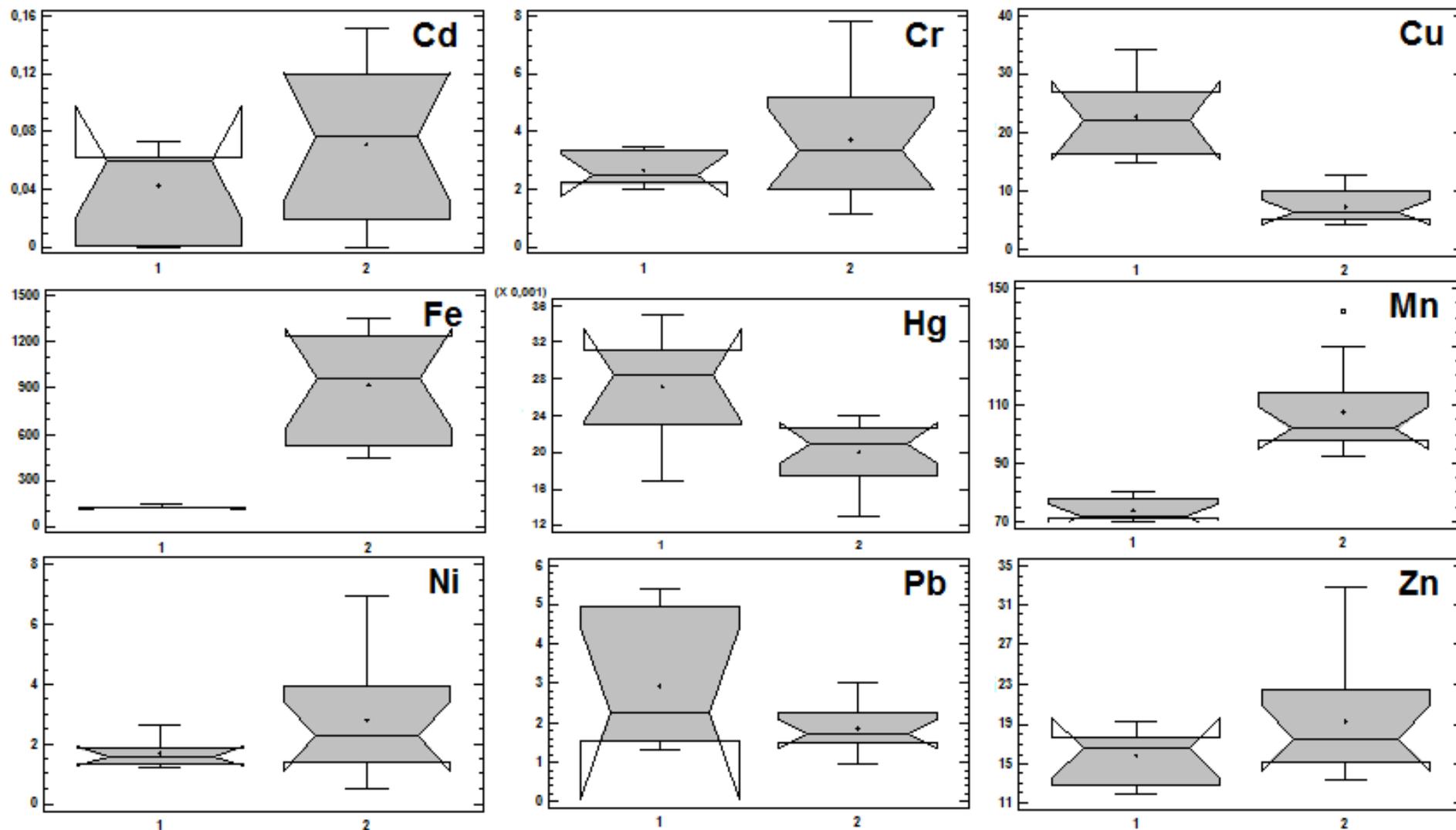
### ***Niveles de exposición de las localidades de cada región***

Al aplicar las pruebas de contraste a los sedimentos entre las diferentes localidades de la región de Isla de Aves, se obtuvo que no existen diferencias significativas entre ellos según las pruebas no paramétricas empleadas (Prueba de Kruskal-Wallis y la prueba de Mediana de Mood), sin embargo, observando los diagramas de cajas y bigotes (Figura 16) se obtuvo que la localidad A presentó niveles de concentración más elevados en Cr, Cu, Mn, Ni y Pb, la localidad B presentó niveles mayores y comparables de Cd y Zn con la localidad C, en el caso del Fe, Cu y Hg todas las localidades fueron comparables (Tabla 31 y Apéndice 6).

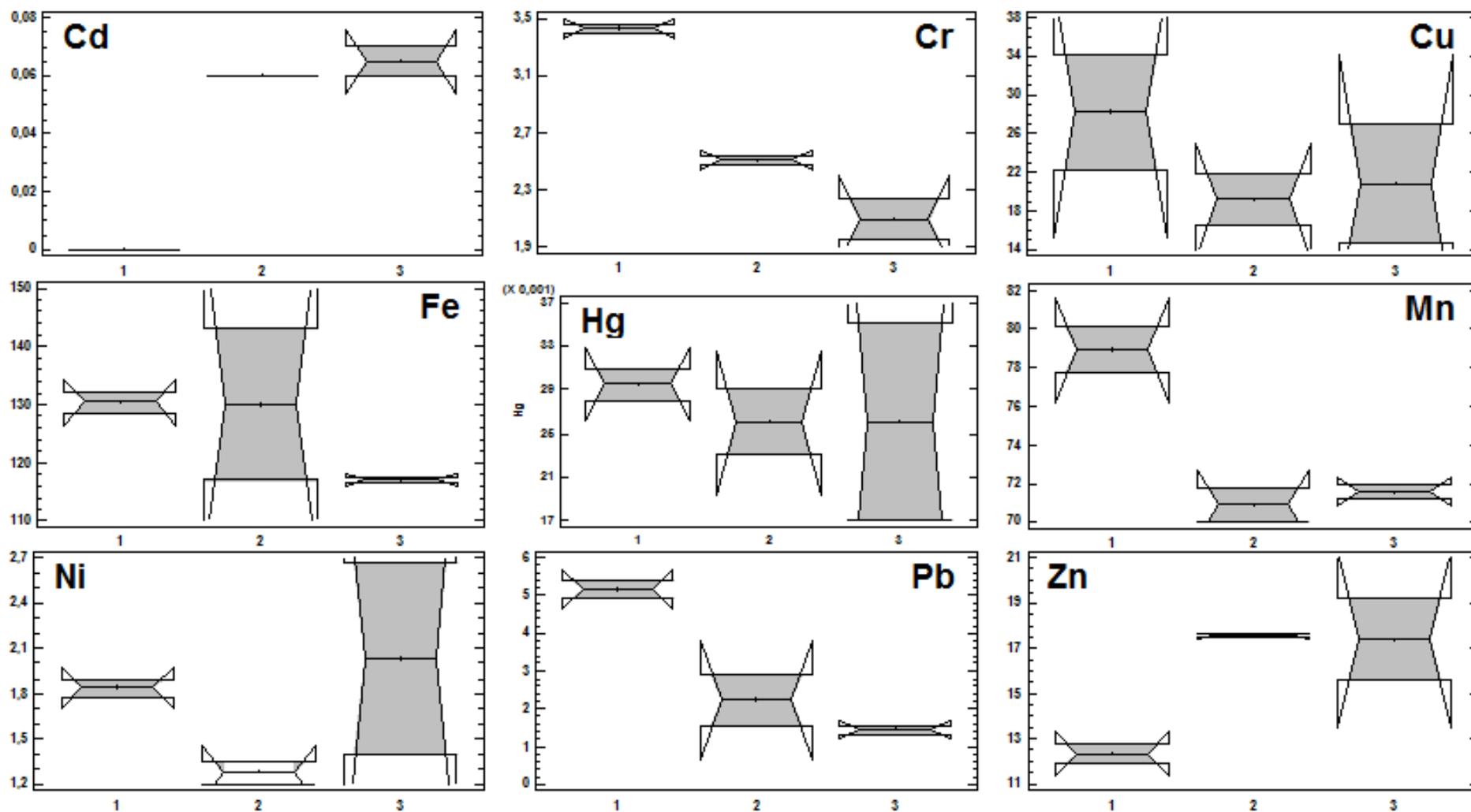
De acuerdo a estos resultados los sedimentos de Isla de Aves presentan diferencias significativas, observando aumento de los niveles de Cr, Cu, Mn, Pb y Ni al Noreste, y al Sur y Este con Cd y Zn.

Para la región Píritu-P.N. Mochima las pruebas de contraste entre los sedimentos de las localidades (resultados en Apéndice 7), indicaron en la localidad 6 (Isletas Norte) la mayor concentración de Cr y Mn, sin embargo, el Fe y Zn también presentaron elevadas concentraciones según los diagramas de cajas y bigotes presentados en la Figura 17.

La mayor concentración de Cd se presentó en la localidad 4, y las localidades 1 y 2, correspondientes a la zona oeste de esta región, presentaron valores comparables. Las localidades 3 y 4 pertenecientes a la zona este de la región, mostraron las menores concentraciones de Cr, Mn, Ni y Zn, además de valores menores o comparables de Cu, Fe y Pb respecto a las localidades 1, 2 y 5. En cuanto al Hg se observan valores comparables entre todas las localidades donde se realizó el muestreo (Apéndice 7, 8, 9 y 10), las cuales se resumen en la Tabla 31.



**Figura 15.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para los sedimentos de la región 1 (Isla de Aves, n=6) y región 2 (Parque Nacional Mochima, n=12)



**Figura 16.** Diagrama de cajas y bigotes en sedimentos de la región de Isla de Aves

Localidades: 1=A (n=2), 2=B (n=2) y 3=C (n=2)

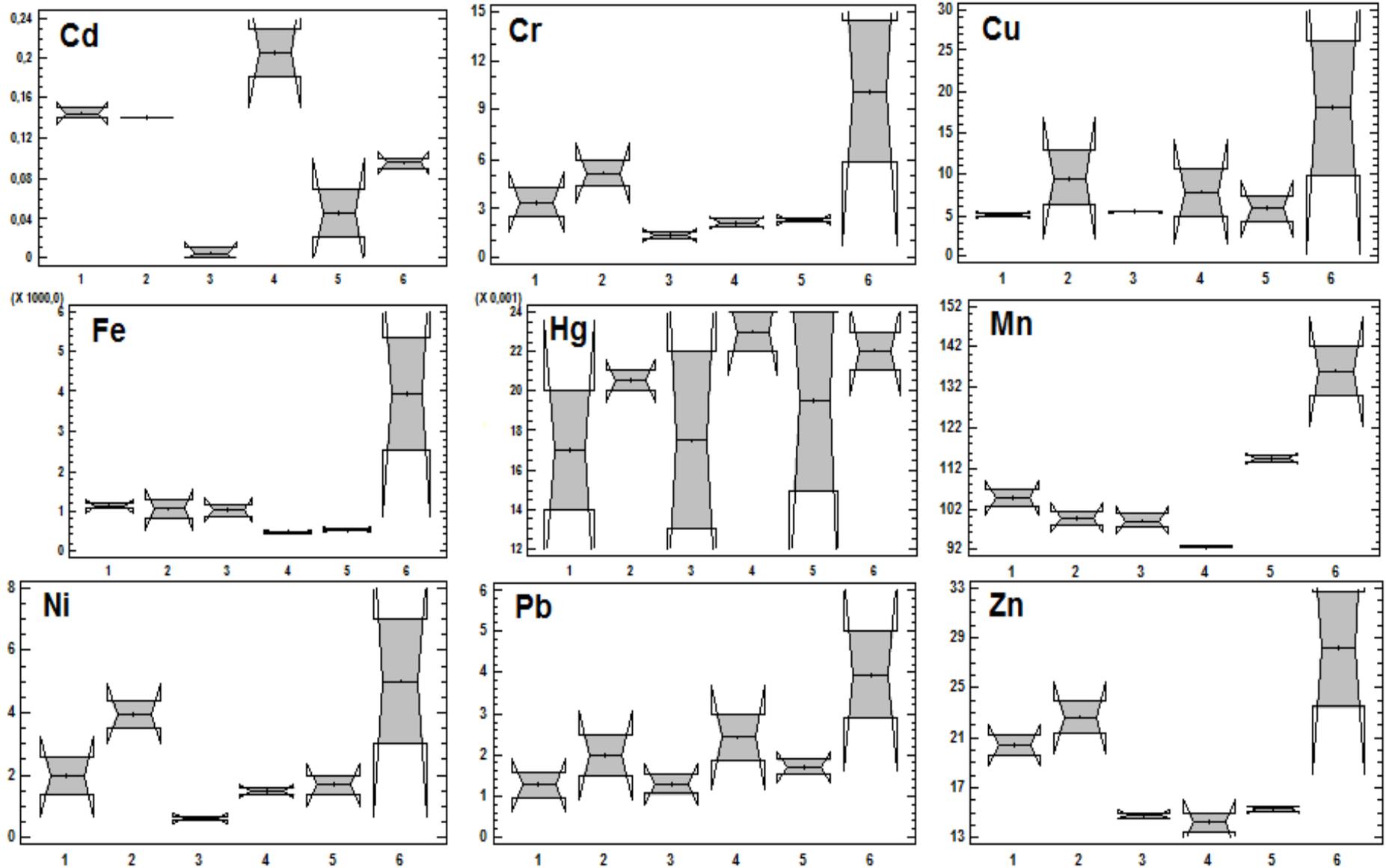
De acuerdo con estos resultados, en la región Píritu-P.N. Mochima se observa que la concentración de la mayoría de los metales, con excepción del Cd y el Hg, aumenta desde el P.N. Mochima a Píritu. La zona de P.N. Mochima correspondiente a las localidades 3 (Cautaro) y 4 (Garrapata) presentan las concentraciones menores para la mayoría de los metales con excepción del Cd. En la zona Central que corresponde a las localidades 1 (Borracho) y 2 (Chimana), las concentraciones aumentan; y la zona oeste correspondiente a las localidades 5 (Isletas Sureste) y 6 (Isletas Norte) mostraron las mayores concentraciones de la mayoría de los metales, incluyendo el Cr y Ni. En el caso del Hg no se encuentran diferencias significativas entre las localidades.

**Tabla 31.** Resultados de pruebas de contraste ( $P \leq 0,05\%$ ) en sedimentos entre regiones y entre localidades de Isla de Aves y Píritu-P.N. Mochima

Elemento	Entre regiones	Entre localidades Píritu - P.N. Mochima	
	Max	Min	Max
Cd		3,5	4
Cr			2,6
Cu	1		
Fe	2		
Hg	1		
Mn	2		5,6
Ni			
Pb			
Zn			

Regiones: 1= Isla de Aves y 2= Píritu - P.N. Mochima

Localidades: 1= Borracho (n=2), 2= Chimana (n=2), 3= Cautaro (n=2), 4= Garrapata (n=2), 5= Isletas Sureste (n=2) y 6= Isletas Norte (n=2)



**Figura 17.** Diagrama de cajas y bigotes en sedimentos para las localidades presentes en la región Píritu-P.N. Mochima

Localidad (n=5 c/u): 1 (Borracho), 2 (Chimana), 3 (Cautaro), 4 (Garrapata), 5 (Isletas Sureste) y 6 (Isletas Norte)

## Bioacumulación en esponjas

La capacidad comparativa de las especies de esponjas para bioacumular metales pesados, se evaluó realizando pruebas de contraste entre especies diferentes colectadas en la misma localidad. En este estudio, se contrastaron:

1. *A. compressa* y *A. fistularis*, en la localidad B de la región de Isla de Aves.
2. *A. fistularis* y *N. erecta* en todas las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.

Las pruebas de la región de Isla de Aves realizadas entre *A. compressa* (n=10) y *A. fistularis* (n=16) en la localidad B, mostraron valores sin diferencias significativas ( $P \leq 0,05$ ) para Cr y Pb, y con diferencias para Cd, Cu, Hg, Mn, Ni y Zn, presentando las mayores concentraciones la especie *A. fistularis* (resultados en Figura 18 y Apéndice 11). De acuerdo con estos resultados, *A. fistularis* es mejor bioacumulador de Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn, que la especie *A. compressa*.

El estudio de contraste entre las especies *A. fistularis* (n=5) y *N. erecta* (n=5), entre las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima, mostró los resultados que se presentan en los Apéndices 12 al 21 y del 24 al 25, los cuales se resumen en la Tabla 32. De acuerdo con estos resultados, *A. fistularis* es comparativamente mejor bioacumulador de Cd, Cu, Hg, Mn y Ni, respecto a la especie *N. erecta*, siendo ésta comparativamente mejor bioacumulador de Zn. Ambas especies presentan capacidades comparables en la bioacumulación de Cr, Pb y Fe.

Estos resultados indicarían que *A. fistularis*, posee mayor capacidad de bioacumulación respecto a las otras dos especies, en términos de concentración y amplitud de elementos. Esto podría relacionarse con sus características tubulares que implican una mayor extensión superficial de contacto y volumen de filtración de agua y del sedimento suspendido.

**Tabla 32.** Resultados de pruebas de contraste ( $P \leq 0,05\%$ ) en la región Píritu-P.N. Mochima

Loc	$n_1, n_2$	<i>A. fistularis</i>	<i>N. erecta</i>	Concentraciones Comparables
1	5,5	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb	Fe, Mn, Zn	
2	5,5	Cd, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb	Zn	Cr, Fe
3	5,5	Cd, Cu, Hg, Mn, Ni	Zn	Cr, Fe, Pb
4	5,5	Cu, Hg, Mn, Ni, Pb	Fe, Zn	Cd, Cr
5	5,5	Cd, Cu, Hg, Mn, Ni	Zn	Cr, Fe, Pb
6	5,5	Cu, Hg, Mn, Ni	Cr, Zn	Cd, Fe, Pb

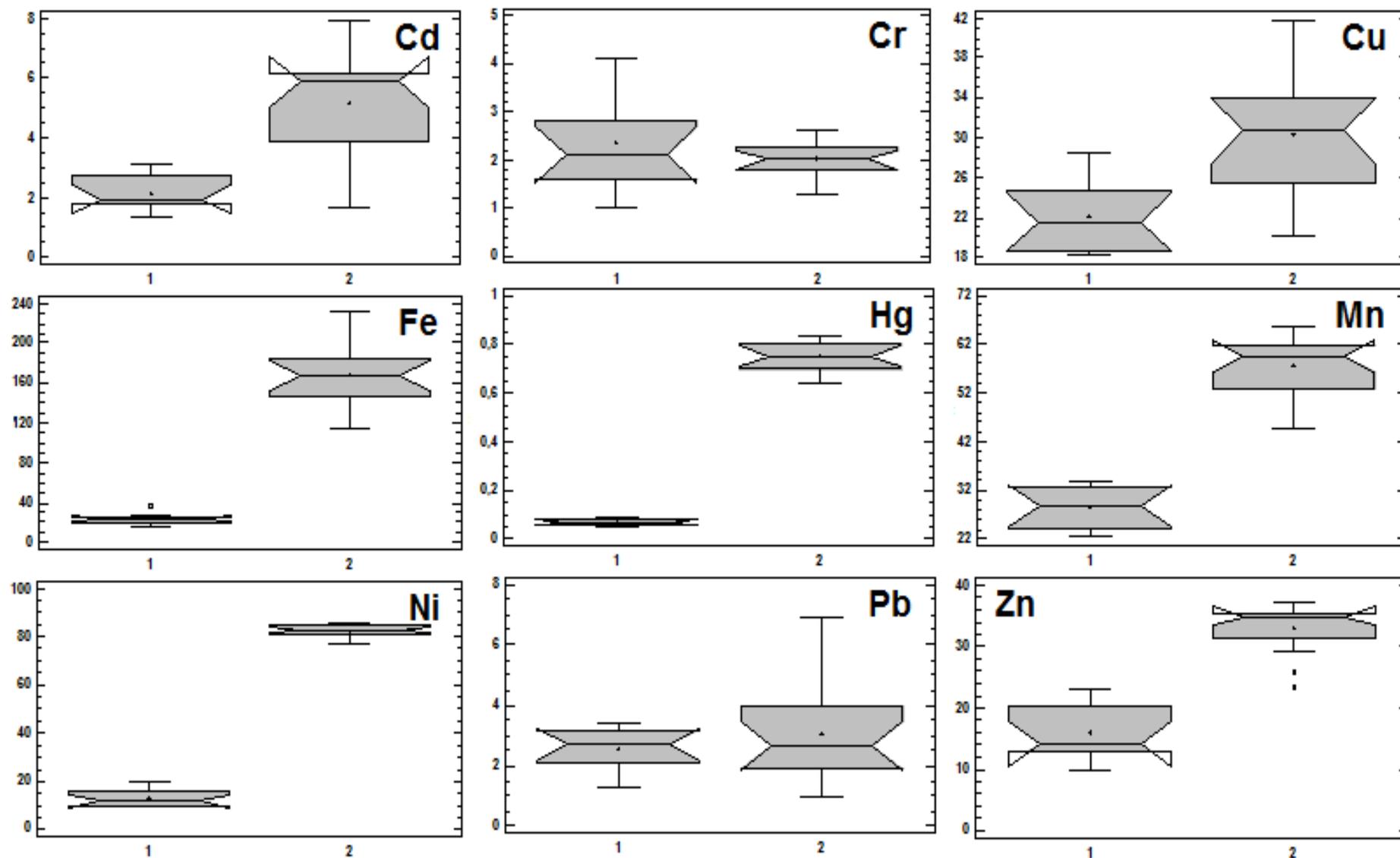
### Nivel de exposición de las regiones de muestreo

El estudio de contraste entre las regiones se realizó aplicando las pruebas de contraste a las muestras de *A. fistularis* colectadas en las regiones de Isla de Aves ( $N=20$ ) y Píritu-P.N. Mochima ( $N=30$ ), observándose diferencias significativas ( $P \leq 0,05$ ) para Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn, y sin diferencias significativas de Cr (Figura 19 y Apéndice 22).

En la región Píritu-P.N. Mochima se presentó el mayor nivel de concentración de los elementos mayoritarios (Fe, Mn y Zn), y en Isla de Aves se presentó la mayor concentración de los elementos trazas (Cd, Cu, Hg, Ni y Pb), y valores comparables de Cr en ambas regiones.

En ambas regiones, los niveles de estos elementos en esponjas superan a los reportados como niveles base o concentraciones menores, destacándose que no existen valores de referencia para Cr, Fe y Mn.

Por lo que, la región de Isla de Aves se encuentra influenciada en mayor medida que la región Píritu-P.N. Mochima con elementos como Cd, Hg, Ni y Pb.



**Figura 18.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad B de la región de Isla de Aves  
Especies: 1- *A. compressa* (n=10) y 2- *A. fistularis* (n=16)

### Niveles de exposición dentro de cada región

Los estudios de contraste realizados entre las localidades de cada región para determinar posibles diferencias locales fueron los siguientes:

#### Región de Isla de Aves:

- 1- Analisis de contraste entre las localidades A y B empleando data de *A. compressa*.
- 2- Analisis de contraste entre las localidades B y C empleando data de *A. fistularis*.

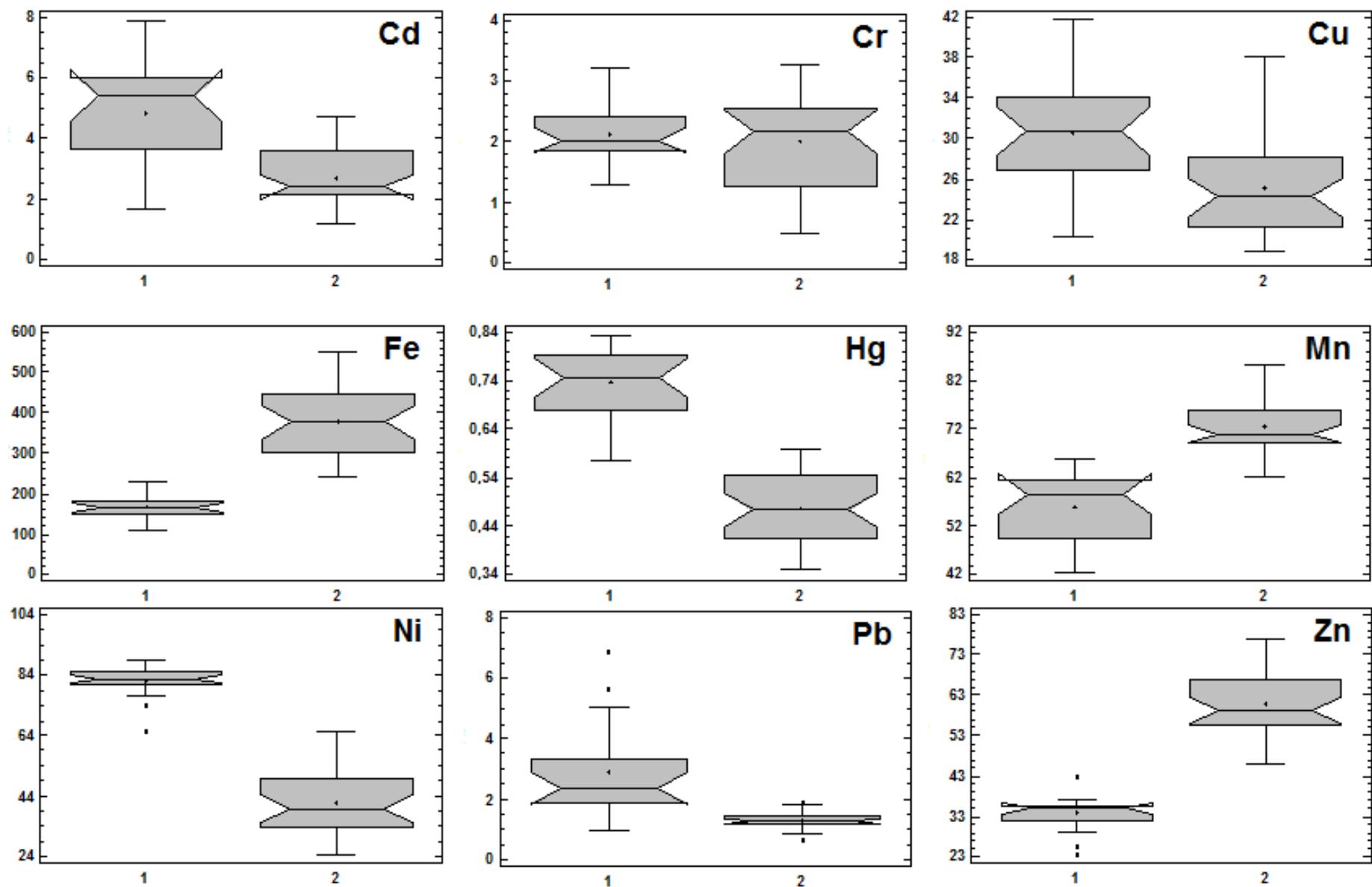
Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 33, en las Figuras 20 y 21, y en los Apéndices 23 y 26.

De acuerdo a los resultados *A. fistularis* no presentó diferencias de concentración para ningún elemento entre las localidades B y C de Isla de Aves (*Loc B* (n=16) y *Loc C* (n=4)); y de acuerdo a los resultados para *A. compressa* la localidad B presenta mayor concentración de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni y Pb y comparable de Fe, Hg y Zn, respecto a la localidad A.

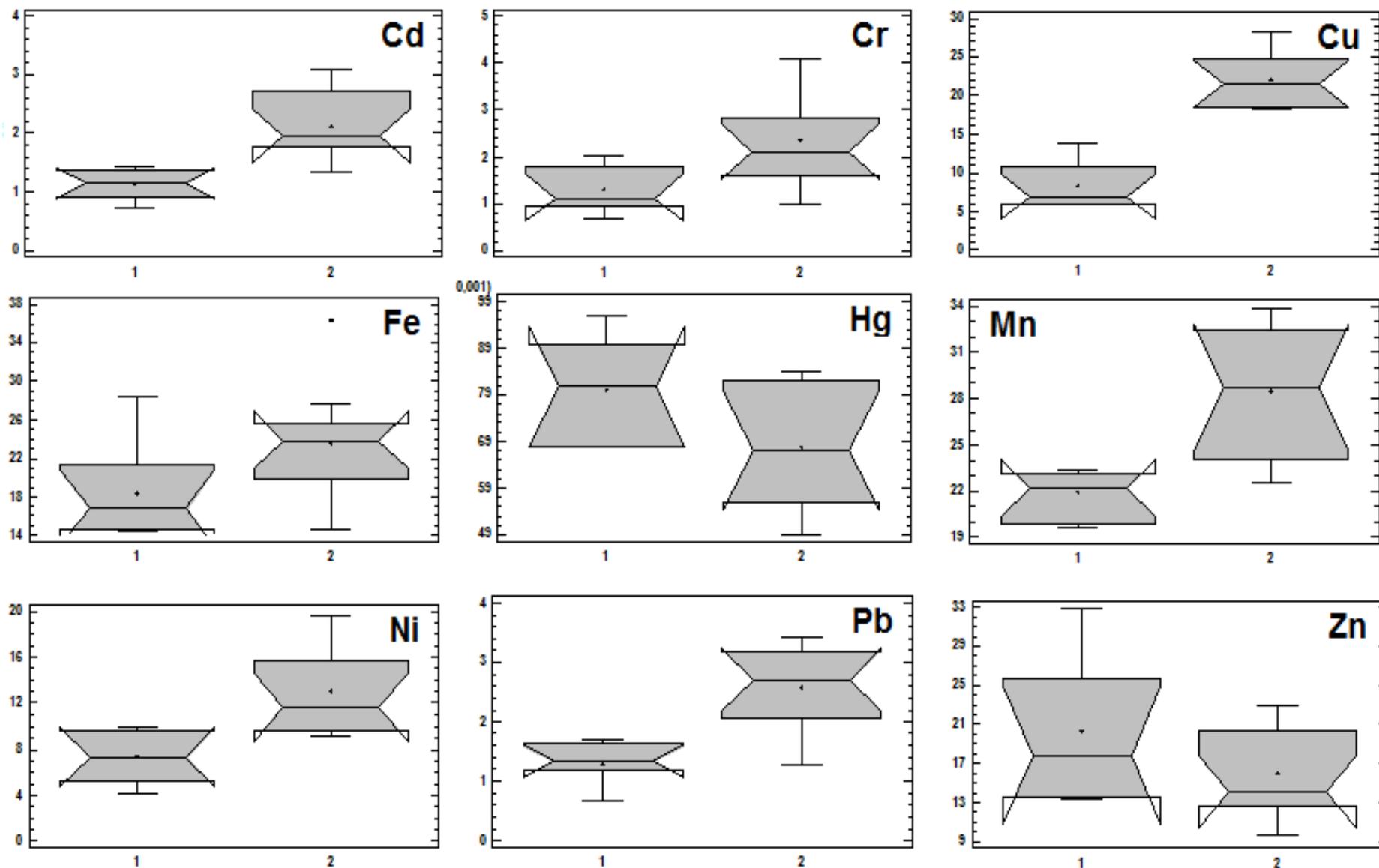
**Tabla 33.** Localidades con mayor concentración de elementos para las esponjas *A. compressa* y *A. fistularis* en Isla de Aves ( $P \leq 0,05$ )

<i>A. compressa</i>	
Cd	Loc B
Cr	Loc B
Cu	Loc B
Fe	
Hg	
Mn	Loc B
Ni	Loc B
Pb	Loc B
Zn	

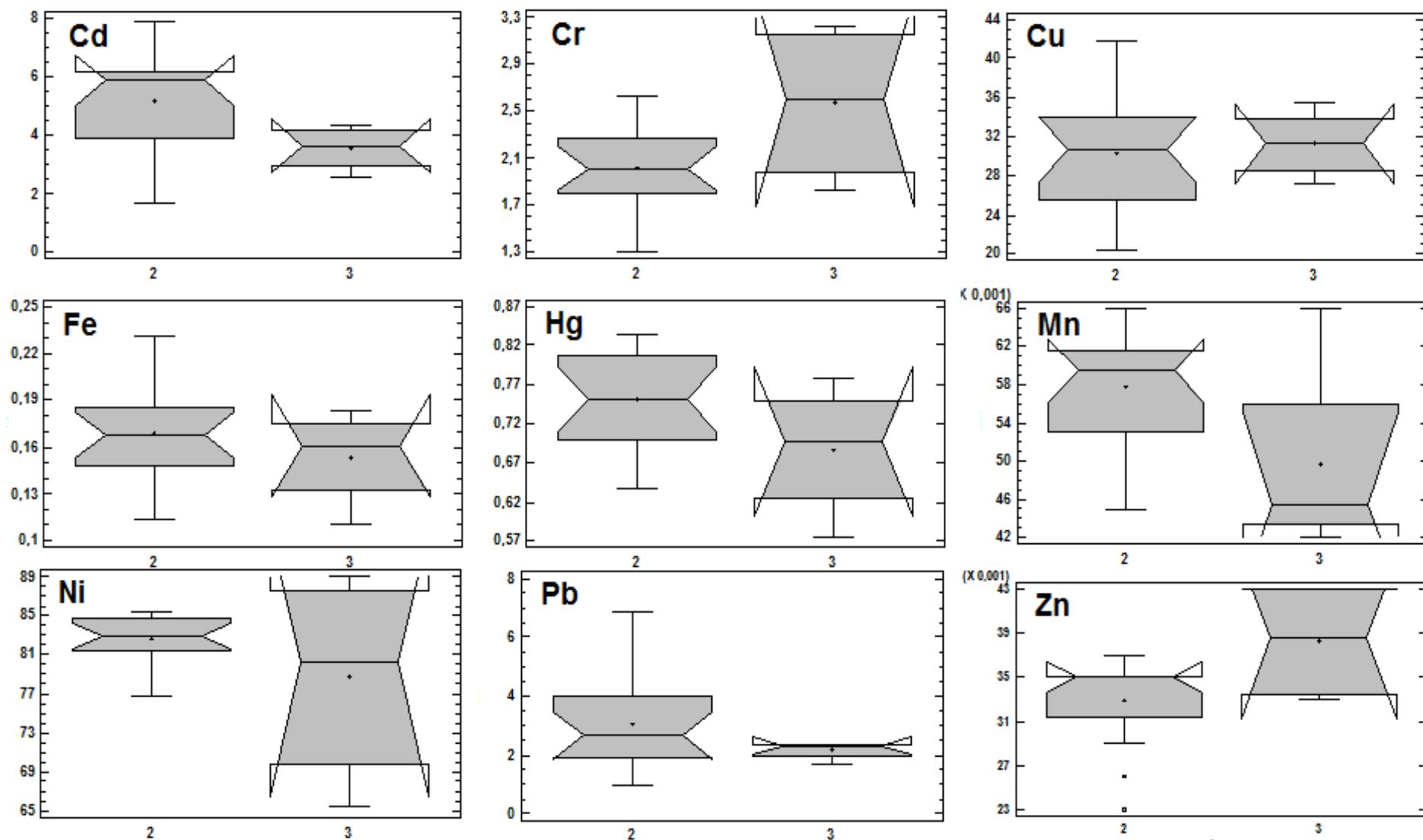
*A. compressa*: Loc A (n=7) y Loc B (n=10)



**Figura 19.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento en función de la especie *A. fistularis*  
 Regiones: 1= Isla de Aves (n=20) y 2= Píritu-P.N. Mochima (n=30)



**Figura 20.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para la esponja *A. compressa* en la región de Isla de Aves  
Localidades: 1=A (n=7) y 2 =B (n=10)



**Figura 21.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para la esponja *A. fistularis* en la región de Isla de Aves  
Localidades: 2=B (n=16) y 3 =C (n=4)

Suponiendo que las localidades B y C son comparables de acuerdo con *A. fistularis*, las localidades A, B y C presentan valores comparables de Fe, Hg y Zn, el resto de los metales presentan concentraciones comparables y mayores en las localidades B y C, situadas al este y sur de la región de Isla de Aves, y niveles menores en la localidad A situada al oeste de la Isla.

### Región de Píritu-P.N. Mochima:

El estudio de contraste realizado entre las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima empleando la data de *A. fistularis* (n=5 cada localidad) y *N. erecta* (n=5 cada localidad), proporcionó los resultados que se muestran en la Tabla 34, en las Figuras 22 y 23 y en los Apéndices 27 - 32.

**Tabla 34.** Diferencias en la concentración de elementos entre las localidades de la región Píritu - P.N. Mochima ( $P \leq 0,05$ )

	<i>A. fistularis</i>		<i>N. erecta</i>	
	Max	Min	Max	Min
Cd	3	1, 5	4,6,3	1, 2, 5
Cr	1,2,4	6, 3, 5	6,4	1, 2, 3, 5
Cu	5	4, 6	5,2	6
Fe	6,2	3	4,3	6, 1, 2, 5
Hg	2,6	4, 3, 5	5,4,6,2	1
Mn	6	1	1	5
Ni	1,2	6, 5	4,1,3	2, 5, 6
Pb	2,4,1	6, 5	3	5, 6
Zn	2,1	4, 3	5,6	3, 4

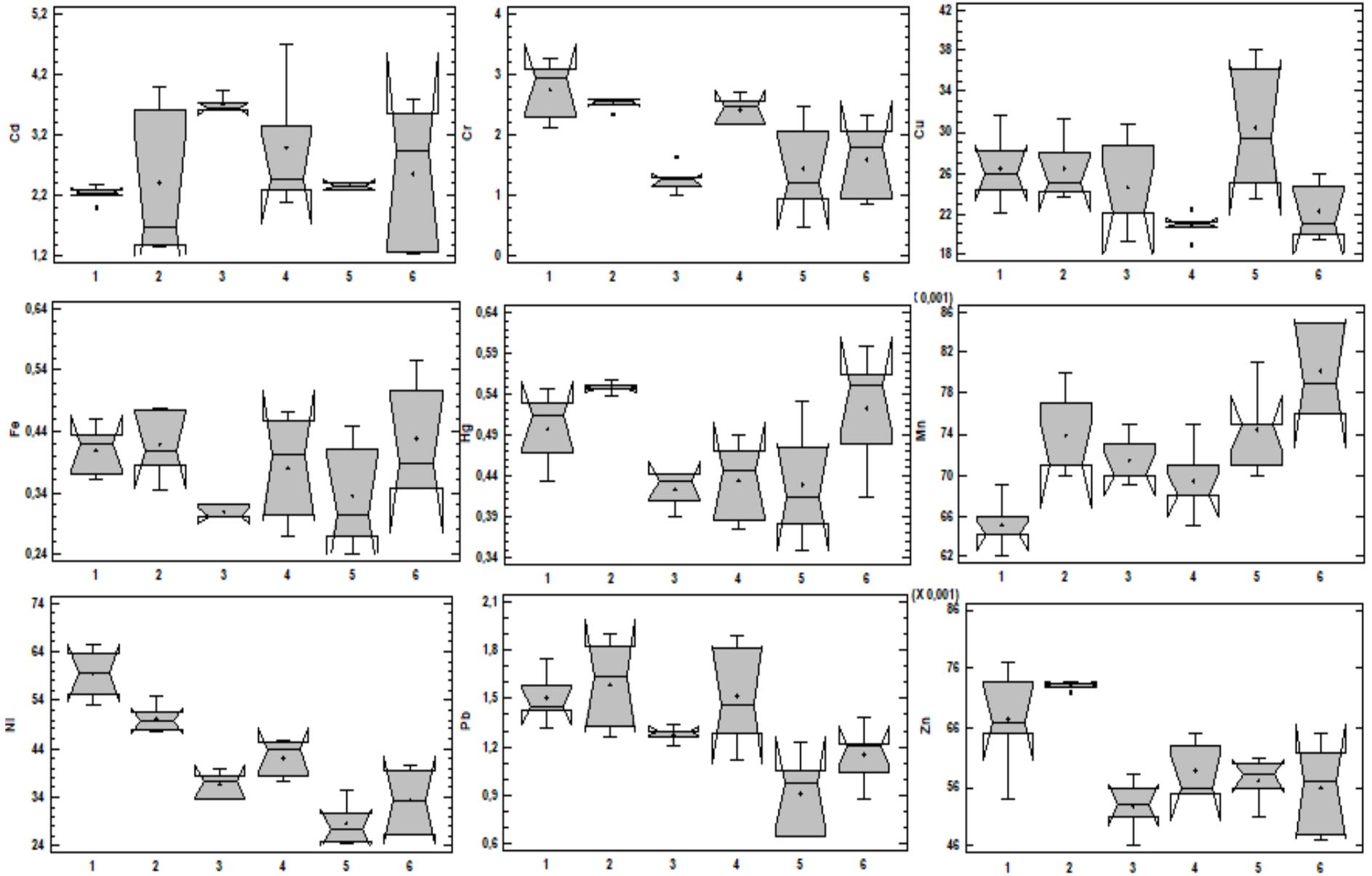
De los resultados obtenidos empleando ambas especies se puede observar un comportamiento de acumulación similar y parcial para el Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, y Pb de la mayor concentración, además de un comportamiento opuesto de acumulación para Fe y Mn. En el caso del Zn, se observó la similitud en las localidades donde se presentaron las concentraciones menores.

Los resultados obtenidos con *A. fistularis* mostraron que en la región Píritu-P.N. Mochima las localidades 1 y 2 son las más influenciadas (Cr, Fe, Hg, Ni, Pb y Zn), que corresponden a las ubicadas frente a la costa de la ciudad de Puerto La Cruz, visitada por temporadistas y cercana a la desembocadura del Río Neverí; las localidades 3 y 4 (Cd y Cr), las más septentrionales del Parque Nacional Mochima; y las localidades 5 y 6 en las Isletas frente al complejo Petroquímico Jose. Presentaron concentraciones elevadas de Cd, Cu, Fe, Hg y Mn.

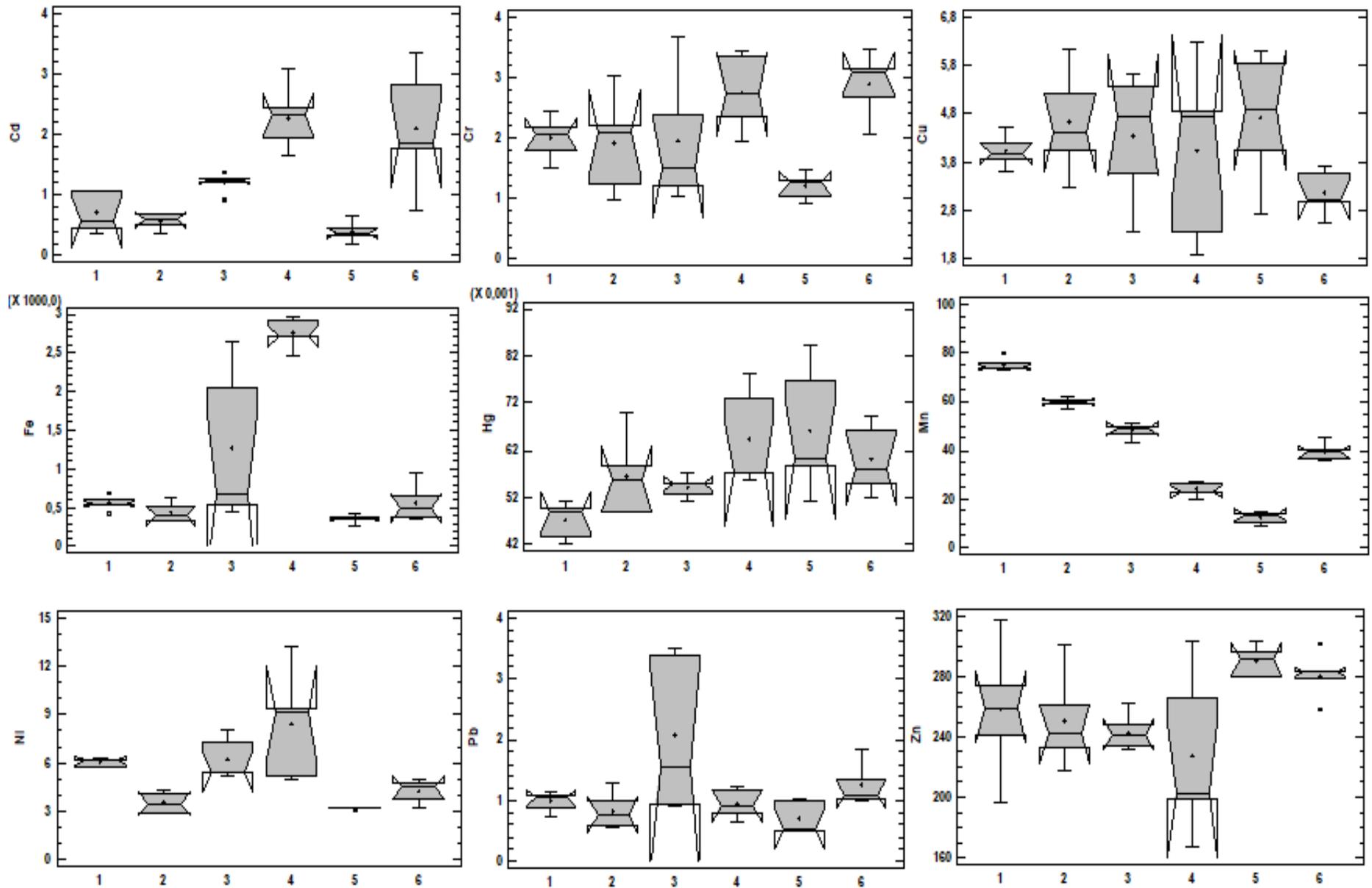
Sin embargo, en base a los resultados obtenidos con *N. erecta* la localidades 4 presento las concentraciones mayores para Cd, Cr, Fe y Ni seguido por la localidad 6, en el Zn las concentraciones mayores se presentaron en la localidades 5 y 6, para el Mn en las localidades 1 y 2 y se presentaron niveles comparables de Cu, Hg y Pb en todas las localidades.

#### **5.4 Factor de Bioacumulación (BAF)**

Los organismos absorben sustancias químicas presentes en el medio ambiente donde se desarrollan y las bioconcentran dando lugar a los procesos de bioacumulación dentro del organismo y de biomagnificación dentro de la cadena trófica. La selectividad y capacidad de bioconcentración es una característica particular de cada organismo y resulta de sus propiedades químicas, bioquímicas y morfológicas. La medida de la bioacumulación es expresada por el factor de bioacumulación (*BAF*), el cual se calcula



**Figura 22.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para la esponja *A. fistularis* entre las localidades 1, 2, 3, 4, 5 y 6 (n=5 c/u) en la región Píritu-P.N. Mochima



**Figura 23.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para la esponja *N. erecta* entre las localidades 1, 2, 3, 4, 5 y 6 (n=5 c/u) en la región Píritu-P.N. Mochima

mediante la relación entre la concentración de los elementos en los organismos respecto a la presentes en el ambiente (aire, agua o sedimento) donde se desarrollan. En el caso de las algas y esponjas sésiles, la concentración de los elementos se refiere a las presentes en el suelo donde se desarrollan ( $BAF = C_{Org}/C_{Sed}$ ). Un valor de  $BAF > 1$  indica la acumulación en el organismo respecto al ambiente (EPA, 2017). Para el caso de los organismos analizados no se tienen datos de valores de bioacumulación que señalen la presencia de contaminación.

En la Tabla 35 se presentan los valores de BAF promedio obtenidos para las muestras de algas y esponjas, empleando como referencia la concentración total promedio de los elementos en el sedimento, puesto que las especies analizadas son de tipo sésil. También se determinó el BAF considerando la concentración promedio de los elementos en la fracción fina  $< 210 \mu\text{m}$  (Tabla 36).

Los resultados en la Tabla 35 presentan valores de BAF mayores a la unidad para Cd, Hg, Ni y Zn tanto en algas como en esponjas, indicando su selectividad y la bioacumulación de estos elementos en estos organismos. De acuerdo a los valores determinados para el BAF, podría destacarse que la especie *N. erecta* resultó la más selectiva para el Zn, *A. fistularis* para Cd, Ni, y Hg, y *A. compressa* para Cd. Esta selectividad debe estar relacionada con el tipo de especies químicas que conforman las esponjas cuyo factor común pueden ser grupos funcionales que contienen azufre, elemento afín a las especies en consideración. Entre todas las especies analizadas los BAF más elevados fueron determinados en *A. fistularis*, que la sitúa como la especie con la mayor capacidad de preconcentración, entre los organismo estudiados, lo cual estaría relacionado con su extensa superficie filtrante.

Los BAF obtenidos para *A. fistularis* fueron mayores para Zn y Cu en la región Píritu-P.N. Mochima, para Cd y Ni en la región de Isla de Aves y para Hg comparable en ambas regiones, resultados que no corresponden con la concentración relativa en los sedimentos en ambas regiones. En este caso, pudiera considerarse el aporte del agua y

el sedimento suspendido en ella, el cual podría estar asociado al porcentaje p/p de la fracción <210  $\mu\text{m}$  y su concentración de los elemento, que puede ser incorporado por *A. fistularis*, esponja tubular.

**Tabla 35.** Factor de bioacumulación promedio (BAF) en algas y esponjas determinado considerando la concentración total en los sedimentos

	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>Algas</b>									
Isla de Aves	2,9	0,5	0,2	0,8	2,3	0,4	3,0	1,0	1,5
Píritu-PNM	5,9	1,0	0,4	0,9	2,4	0,4	3,4	0,7	2,0
<b><i>C. dalmática</i></b>									
Isla de Aves	3,8	0,6	0,3	0,9	2,9	0,4	4,3	1,3	1,4
<b><i>P. gymnospora</i></b>									
Isla de Aves	1,8	0,4	0,2	0,4	3,5	0,6	2,6	0,6	1,7
<b>Esponjas</b>									
Isla de Aves	2,9	0,6	1,0	0,2	29,7	0,5	7,5	1,0	1,4
Píritu-PNM	1,3	0,6	2,1	0,4	10,9	0,7	8,2	0,7	6,8
<b><i>A compressa</i></b>									
Isla de Aves	21,4	0,6	0,8	0,2	2,5	0,3	4,8	0,9	1,0
<b><i>A fistularis</i></b>									
Isla de Aves	68,6	0,7	1,4	1,3	24,7	0,8	41,5	1,1	2,0
Píritu-PNM	18,0	0,6	3,2	0,4	23,8	0,6	18,1	0,8	3,4
<b><i>N. erecta</i></b>									
Píritu-PNM	6,7	0,6	0,7	0,6	2,8	0,4	2,2	0,6	14,5

Determinando los índices de bioacumulación considerando la concentración de los elementos en la fracción <210  $\mu\text{m}$  (Tabla 36), los valores del BAF para Zn, Cu y Hg en la región Píritu-P.N. Mochima serían superiores que en la región de Isla de Aves, y para Cd y Ni serían superiores en esta última región. Estos resultados muestran la contribución de la filtración de los sólidos suspendidos y explicaría los resultados obtenidos con *A. fistularis*.

**Tabla 36.** Factor de bioacumulación promedio (BAF) en algas y esponjas determinado considerando la concentración en la fracción <210  $\mu\text{m}$  en los sedimentos

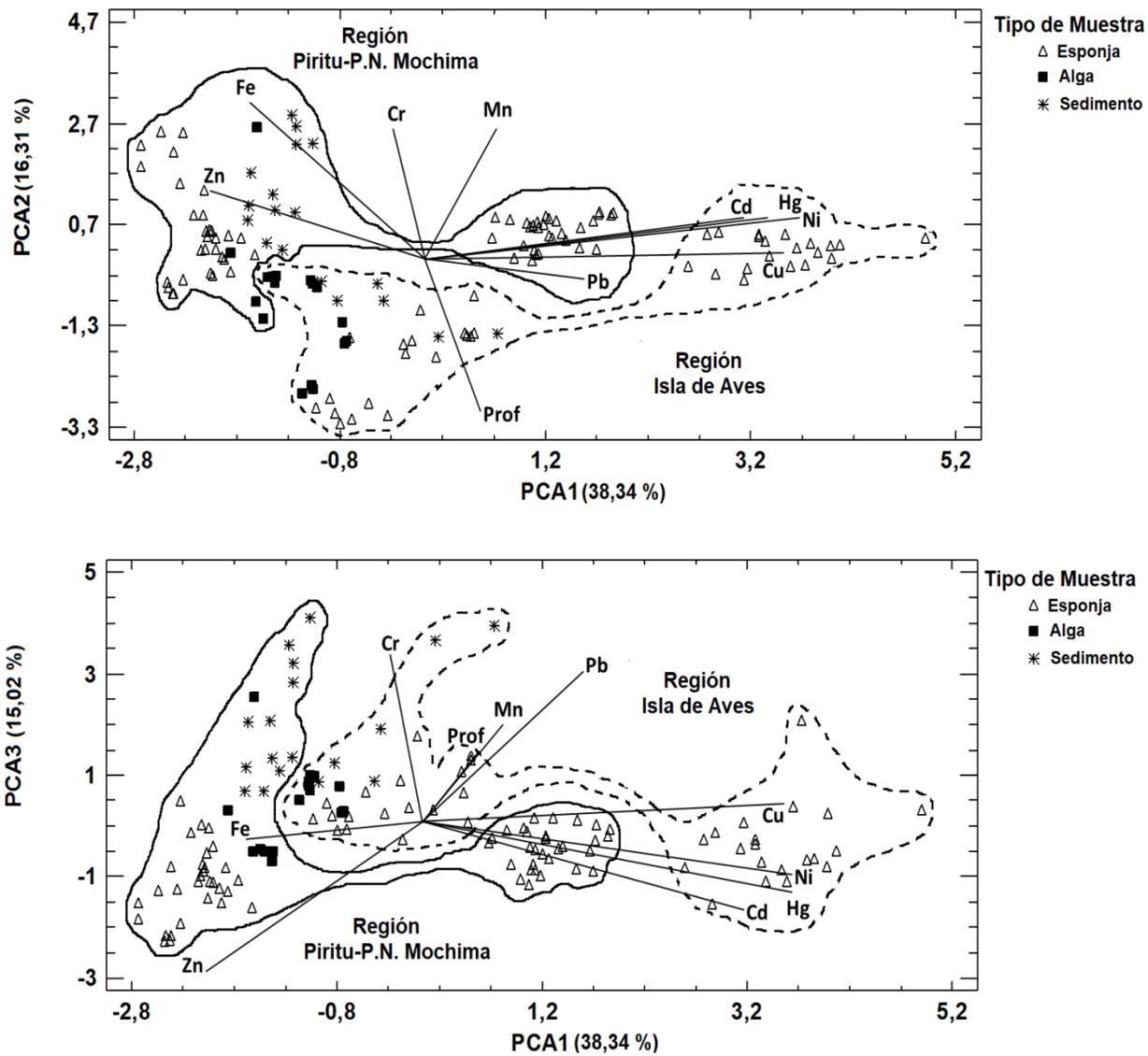
	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>Algas</b>									
Isla de Aves	1,3	0,2	0,0	0,4	0,7	0,5	6,9	0,0	0,1
Píritu-PNM	5,0	0,3	0,1	0,4	1,4	0,4	1,4	0,2	0,7
<b><i>C. dalmática</i></b>									
Isla de Aves	1,7	0,3	0,0	0,4	0,8	0,4	9,8	0,0	0,1
<b><i>P. gymnospora</i></b>									
Isla de Aves	0,8	0,2	0,0	0,2	1,3	0,6	5,9	0,0	0,1
<b>Esponjas</b>									
Isla de Aves	1,3	0,3	0,0	0,1	8,7	0,5	17,2	0,0	0,1
Píritu-PNM	1,1	0,2	0,4	0,2	6,1	0,7	3,4	0,2	2,5
<b><i>A compressa</i></b>									
Isla de Aves	9,6	0,2	0,0	0,1	0,7	0,4	11,0	0,0	0,0
<b><i>A fistularis</i></b>									
Isla de Aves	30,6	0,3	0,0	0,6	7,3	0,9	94,9	0,0	0,1
Píritu-PNM	15,2	0,2	0,6	0,2	13,5	0,7	7,5	0,2	1,2
<b><i>N. erecta</i></b>									
Píritu-PNM	5,6	0,2	0,1	0,3	1,6	0,5	0,9	0,2	5,3

## 5.5 Análisis de componentes principales (PCA)

### Análisis de PCA aplicado a toda la data (Algas, esponjas y sedimentos)

El análisis de PCA aplicado a la data obtenida para todo tipo de muestra, en ambas regiones de muestreo, mostró tres componentes principales (PCA1, 38,3 %; PCA2, 16,3 %; y PCA3, 15,02%) que explican cerca del 70 % de la variabilidad de la data ( $P \geq 0,05\%$ ) (resultados en Apéndice 33).

En el PCA1 se observa la correlación de los elementos Cd, Cu, Hg y Ni que se encuentran asociados a las muestras de esponjas de la región de Isla de Aves, y el Pb asociado a las muestras de esponjas de la región Píritu-P.N. Mochima. Los elementos Zn y Fe se encuentran correlacionados tanto en el PCA1 como el PCA2 y se encuentran asociados, principalmente, a las muestras de sedimentos de la región Píritu-P.N. Mochima. En el Biplot PCA3 vs PCA1 se observan dos correlaciones negativas, la



**Figura 24.** Biplots de PCA2 vs PCA1 y PCA3 vs PCA1 correspondientes a la data de todas las muestras

correlación entre el Zn y el Pb y la correlación Fe-Cu. En el PCA3 se observa la correlación entre los elementos Mn y Pb que se encuentra asociada a las muestras de esponjas de la región de Isla de Aves y el Cr asociado a las muestras de sedimentos de la misma región; también se observa el agrupamiento de un porcentaje considerable de las muestras de la región Píritu -P.N. Mochima, separándose por el tipo de muestra. Es decir, la caracterización química de las muestras depende del tipo de muestra y la región donde se encuentran.

### **Análisis de PCA aplicado a las muestras de sedimentos**

El análisis de PCA aplicado a las muestras de sedimentos determinó tres componentes principales (PCA1, 45,7 %; PCA2, 26,1 %; y PCA3, 9,9 %) que explican el 89,7 % de la variabilidad de la data ( $P \geq 0,05$ ) (resultados en Apéndice 34). En los biplots de la Figura 25 se observa la data separada por regiones; en el PCA1 y el PCA2, se encuentran la correlación entre el Hg, Cu y la Profundidad asociada a las muestras de la región de Isla de Aves; y la correlación entre el Zn, Cd, Ni y Cr asociados a las muestras de la región Píritu-P.N. Mochima, específicamente para las localidades de Chimana e Isletas Norte. En el PCA3 se observa la correlación entre el Mn y Fe, asociada a la localidad de Isletas Norte de la región Píritu-P.N. Mochima; y el Zn asociado a las localidades de Chimana y Borracho de esta misma región.

### **Análisis de PCA aplicado a las muestras de algas**

El análisis de PCA aplicado a las muestras de algas determinó tres componentes principales que explican cerca del 88% de la variabilidad de la data ( $P \geq 0,05$ ) (resultados en el Apéndice 35). La Figura 26 muestra los biplots del PCA2 vs PCA1 y PCA3 vs PCA1, donde se observa la separación de la data por regiones, independientemente de la especie de alga, y las correlaciones del Zn y Fe, y la del Mn, Cd y Cr, en el PCA1, asociadas a las muestras de la región Píritu-P.N. Mochima. En el PCA2 se encuentra la

correlación del Cu, Hg y la Profundidad asociados a la región de Isla de Aves, presentándose para una misma especie (*C. dalmática*) diferencias entre las localidades: el Hg se asocia a la localidad A, al este de la Isla, y el Cu a la localidad B, al oeste cerca de la base naval; el Pb se encuentra correlacionado con el Cu en el PCA3 y también se asocian a la región de Isla de Aves, específicamente a la localidad D, al sur de la Isla.

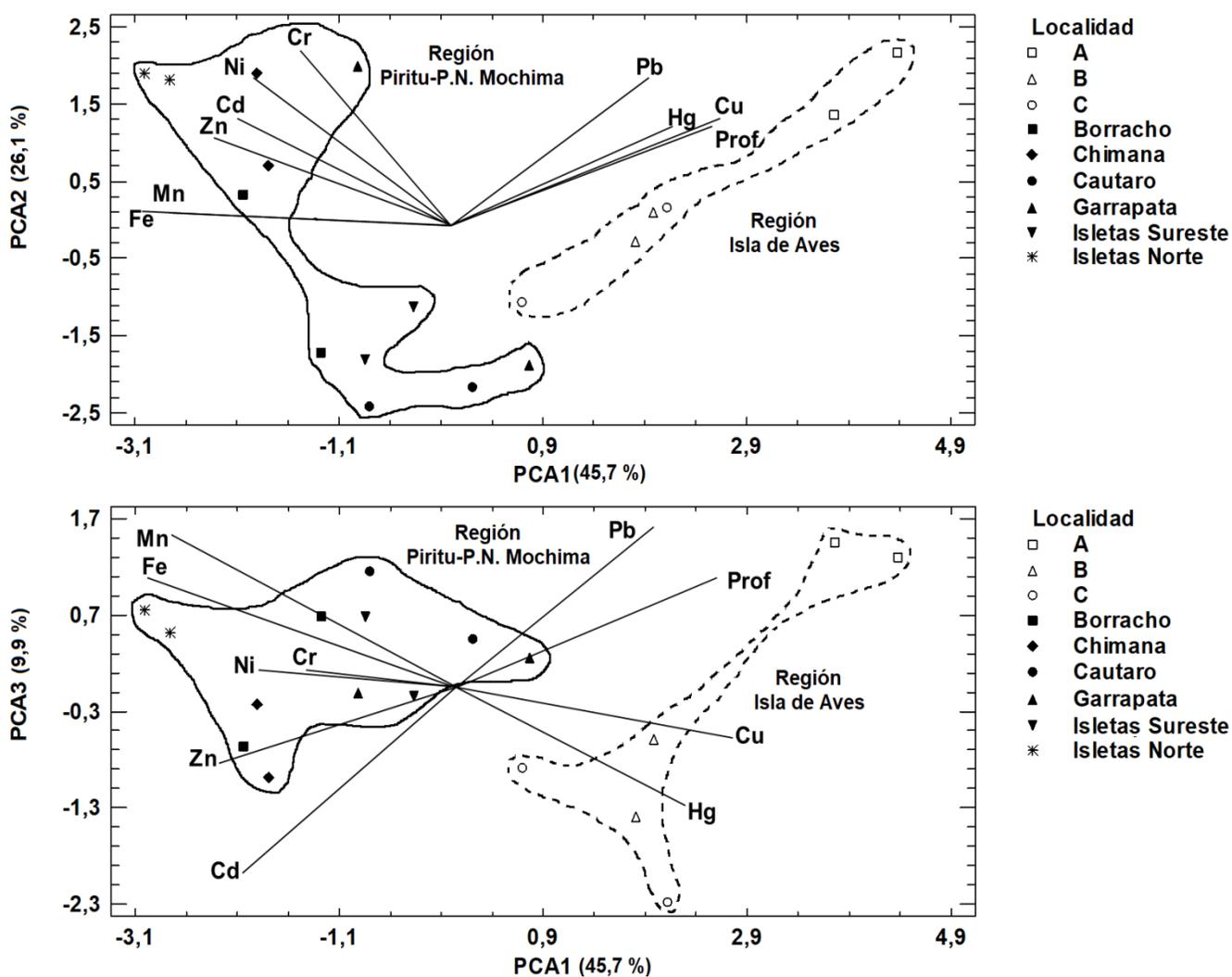
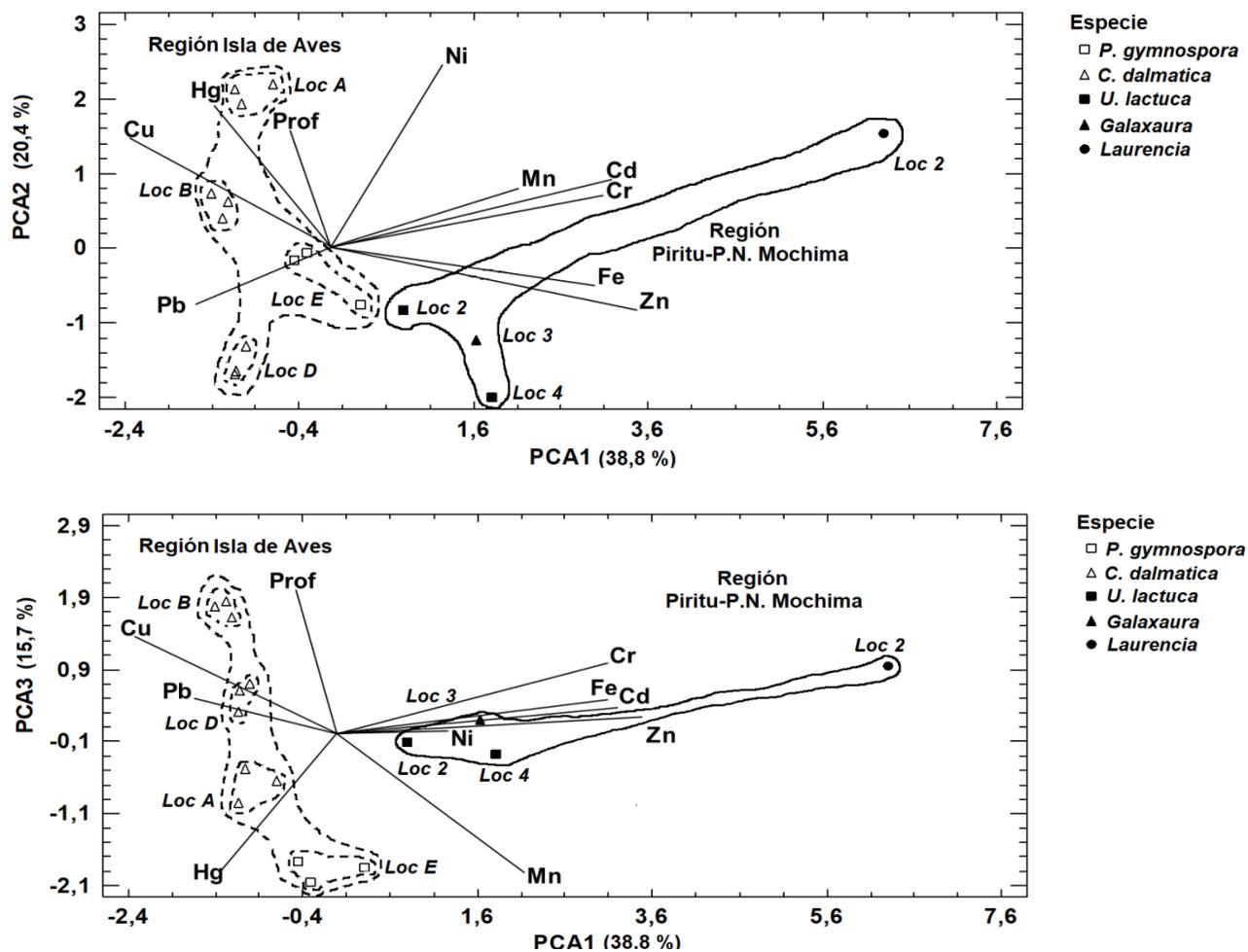


Figura 25. Biplots de PCA2 vs PCA1 y PCA3 vs PCA1 para sedimentos

Las correlaciones entre los elementos obtenidos para las algas y su asociación a las regiones de estudio es similar a las obtenidas en los sedimentos.



**Figura 26.** Biplots de PCA2 vs PCA1 y PCA3 vs PCA1 para algas  
Localidad: 2- Chimana, 3- Cautaro y 4- Garrapata

### **Análisis de PCA aplicado a las muestras de esponjas**

El análisis de PCA aplicado a las muestras de esponjas determinó tres componentes principales (PCA1, 45 %; PCA2, 18,3 %; y PCA3, 13,5 %) que explican cerca del 77% de la variabilidad de la data ( $P \geq 0,05$ ) (resultados en Apéndice 36). La Figura 27 muestra los biplots del PCA2 vs PCA1 y PCA3 vs PCA1. En el PCA1 se correlacionan los elementos Ni, Hg, Cu, Cd y Pb y se encuentran asociados a la especie *A. fistularis* observándose los mayores pesos en la región de Isla de Aves; se observan diferencias entre la localidad B (al oeste y cerca de la Isla) donde predomina el Cu y la localidad C (al sur y distante de la Isla) donde predomina el Cd, Ni y Hg; también en el PCA1 se observa el Mn asociado a la especie *A. fistularis* proveniente de la región Píritu-P.N. Mochima, y el Zn asociado a la especie *N. erecta* en la misma región. En el PCA2 y en el PCA3 se observa el Zn asociado a la especie *N. erecta*, que solo fue muestreada en la región Píritu-P.N. Mochima, donde los mayores pesos de ambos componentes se ubican en las muestras de las localidades Isletas Sureste, Chimana y Borracho; con menor peso, el Zn se encuentra en el PCA3 asociado a la especie *A. compressa* ubicada en la localidad A de la región de Isla de Aves, al este de la Isla. En el PCA3 se observa la correlación negativa entre el Fe y el Mn, observándose el mayor peso del componente en las muestras provenientes de las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima, Isletas Sureste y Cautaro; y en este mismo componente se observa el Cr asociado a la especie *A. compressa* de la región de Isla de Aves, ubicado al oeste de la Isla.

### **Análisis de PCA para la muestra *A. fistularis***

El análisis de PCA aplicado a las muestras de *A. fistularis* determinó dos componentes principales (PCA1, 55,4 %; PCA2, 12,8 %) que explican cerca del 68% de la variabilidad de la data ( $P \geq 0,05$ ) (resultados en Apéndice 37).

Los resultados del análisis de PCA mostraron la separación de la data por regiones destacándose la correlación entre el Ni, Hg, Prof, Cd, Pb, y Cu en el PCA1, asociado a las muestras de la región de Isla de Aves; y la correlación entre el Zn, Fe y Mn en el PCA1 y PCA2 asociada a las muestras de la región Píritu-P.N. Mochima (biplots en Figura 28).

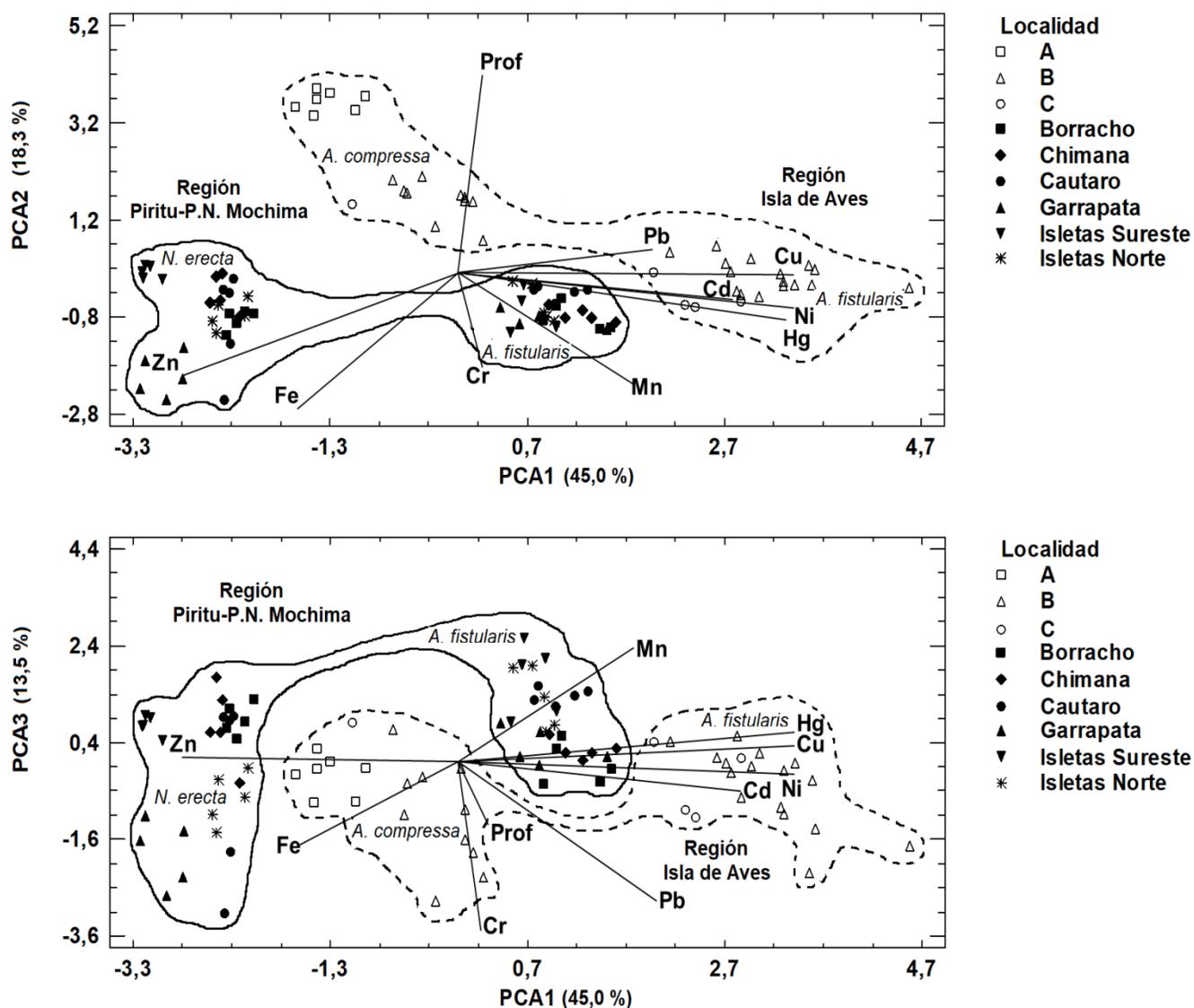
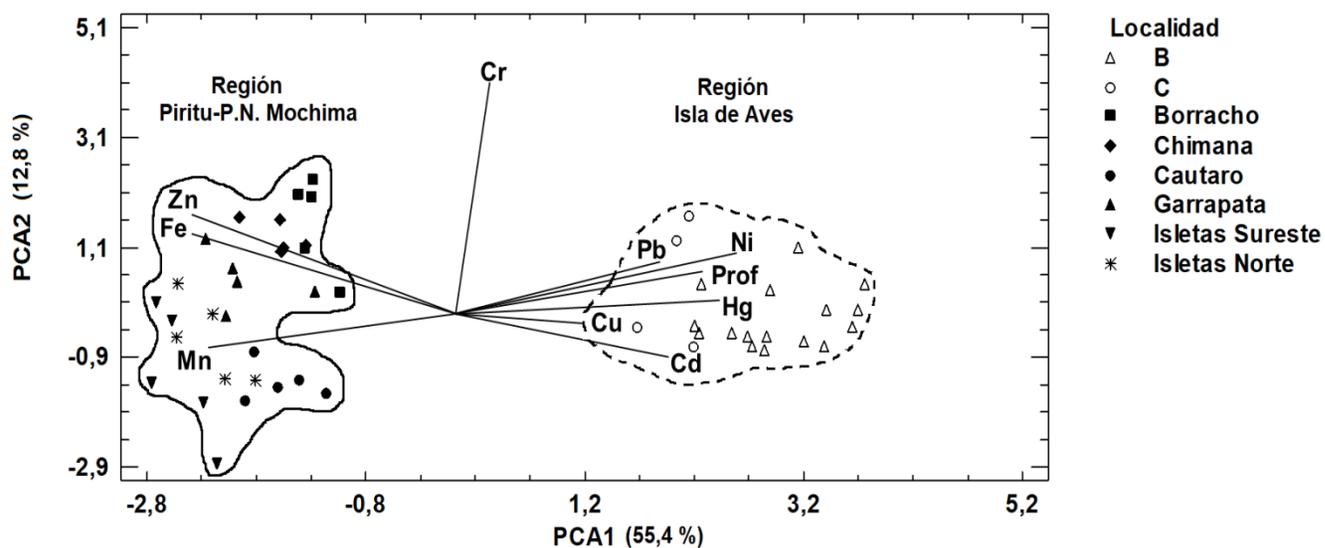
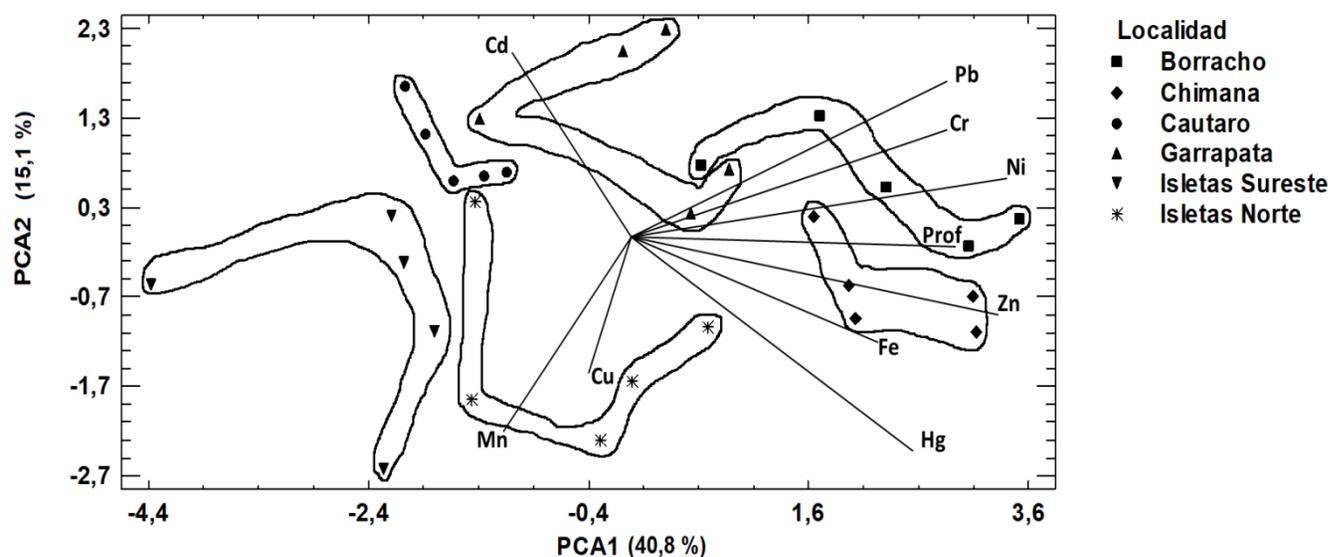


Figura 27. Biplots de PCA2 vs PCA1 y PCA3 vs PCA1 para esponjas

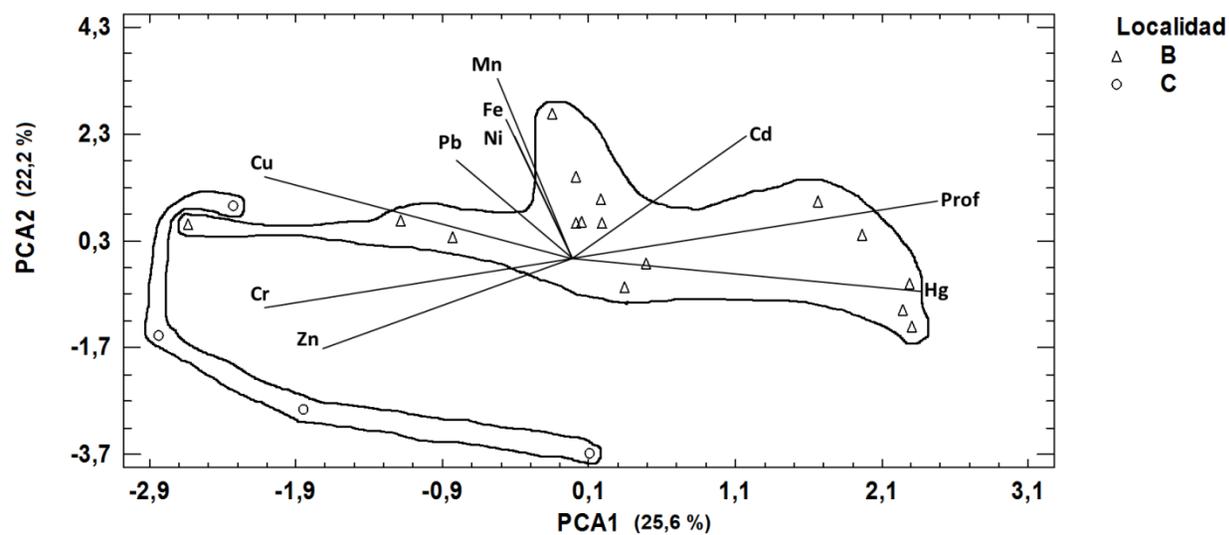
El análisis de PCA aplicado a la misma especie en cada región (biplots en Figura 29 y Figura 30), muestra diferencias por localidades: en la región Píritu-P.N. Mochima (Figura 29 y apéndice 38) se presenta la correlación del Pb, Cr y Ni asociada a las muestras de la localidad de Borracho, la correlación de Ni, Zn y Fe asociado a la localidad de Chimana, y la del Mn y Cu asociada a la localidad de Isletas Norte. En la región de Isla de Aves (Figura 30 y apéndice 39) el análisis no mostró información relevante dado que el muestreo se realizó solo en dos localidades y en una de ellas el número de muestras fue bajo (Loc C, n=4).



**Figura 28.** Biplot PCA2 vs PCA1 correspondiente a todas la data de *A. fistularis*



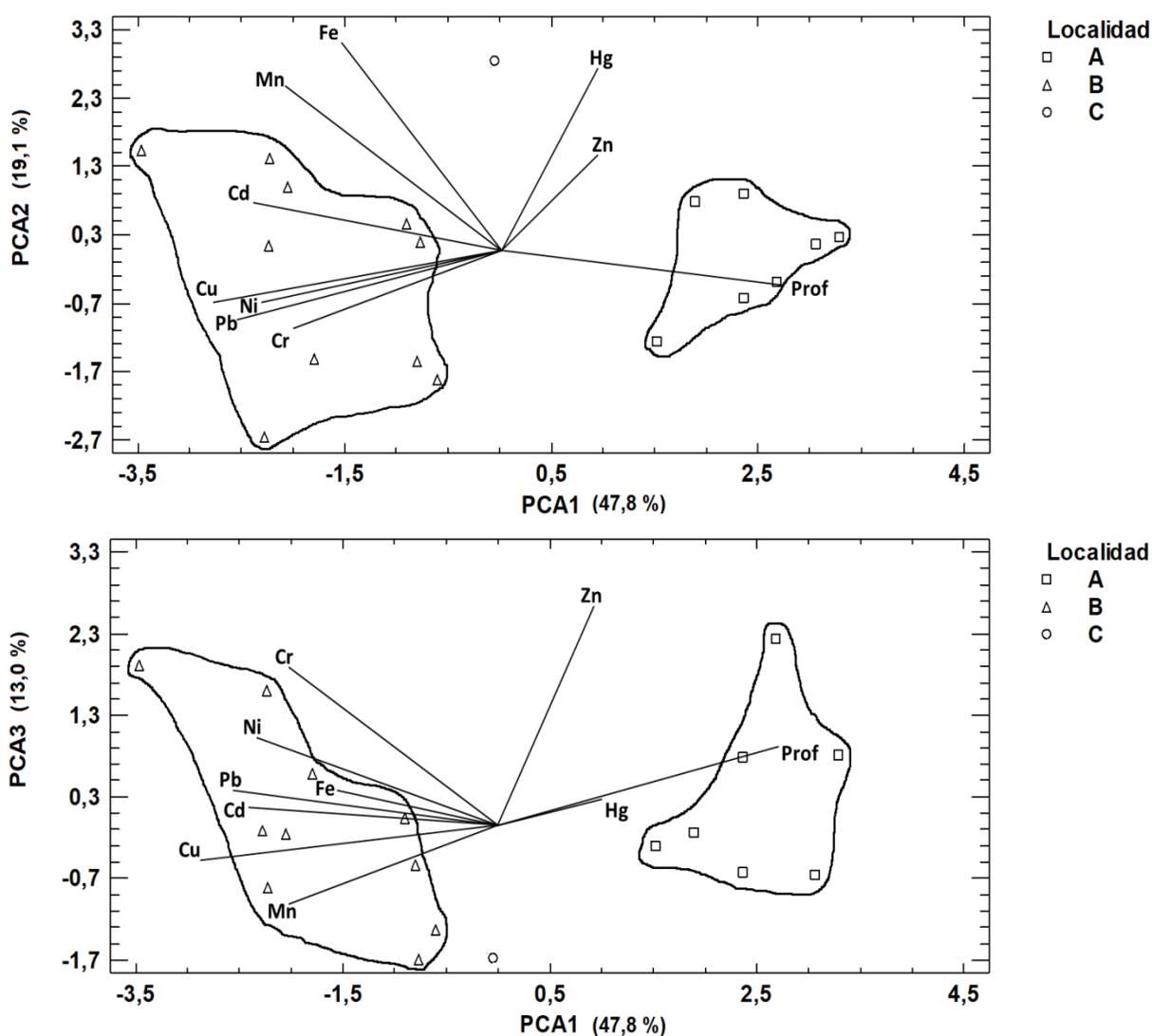
**Figura 29.** Biplot de PCA2 vs PCA1 correspondiente a la especie *A. fistularis* en la región de Isla de Aves



**Figura 30.** Biplot de PCA2 vs PCA1 correspondiente a la especie *A. fistularis* en la región Isla de Aves

### Análisis de PCA para la muestra *A. compressa*

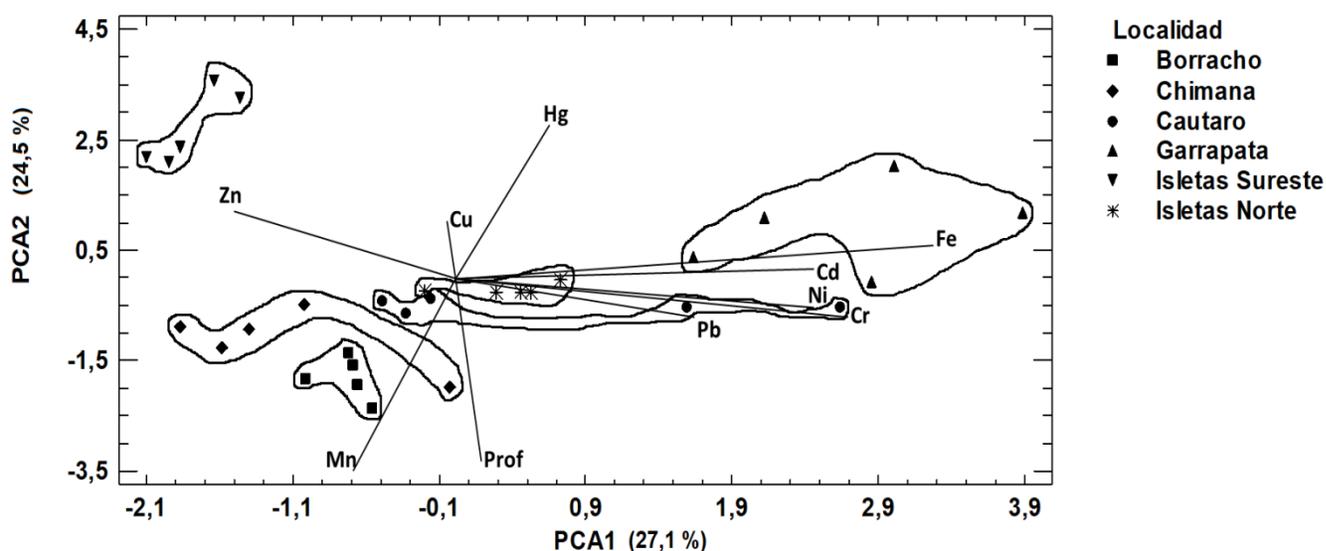
El análisis de PCA aplicado a las muestras de *A. compressa* en la región de Isla de Aves (única región donde se realizó el muestreo) (Figura 31 y Apéndice 40), muestra la correlación del Cu, Pb, Cd, Ni y Pb en el PCA1 asociado a las muestras de la localidad B (al oeste y cerca de la isla) frente a la base naval y la correlación de la profundidad con el Hg asociada a las muestras de la localidad A (al este de la Isla).



**Figura 31.** Biplots de PCA2 vs PCA1 y PCA3 vs PCA1 correspondientes a *A. Compressa* en la región de Isla de Aves

### Análisis de PCA para la muestra *N. erecta*

El análisis de PCA aplicado a las muestras de *N. erecta* en la región Píritu-P.N. Mochima (única región donde se realizó el muestreo) (Figura 32 y Apéndice 41), muestra la separación de la data por localidades, presentando en el PCA1 la correlación de Cd y Fe, asociada a la localidad de Garrapata, y la de Ni, Pb y Cr, asociada a la localidad de Cautaro; y en el PCA2 al Zn asociado a la localidad de Isletas Sureste y al Mn asociado a las muestras de la localidad de Borracho.



**Figura 32.** Biplot de PCA2 vs PCA1 correspondiente a *N. erecta* en la región Píritu-P.N. Mochima

## VI. Discusión

Los sedimentos de la región Píritu-P.N. Mochima presentaron concentraciones mayores de Fe y Mn, y comparables de Zn, Ni, Cr y Cd que los de la región de Isla de Aves. Esta región presentó los valores mayores de Cu y Hg. Sin embargo, la composición química y textural de los sedimentos de ambas regiones no puede emplearse para comparar su estado ambiental, ya que sus sedimentos corresponden a formaciones litológicas y procesos de sedimentación y erosión diferentes. Así, los valores de referencia de la EPA (2013) para sedimentos marinos consideran concentraciones superiores, para casi todos los elementos excepto el Ni, respecto a los valores de Turekian y Wedepohl (1961) señalados para rocas carbonáticas sedimentarias.

Los sedimentos de la región Píritu-P.N. Mochima presentaron concentraciones totales menores que los valores de referencia seleccionados (EPA, 2013) lo cual indicaría que los sedimentos no se encuentran contaminados. No obstante, para todos los elementos, excepto el Hg, se observaron diferencias en las concentraciones determinadas en las localidades, presentando en la de Isletas Norte, Borracho y Chimana las mayores y en Cautaro y Garrapata las menores, lo cual mostraría cierta afectación antrópica proveniente de la industria petroquímica y la desembocadura del Río Neverí que afecta la zona oeste de esta región. En la fracción fina <210  $\mu\text{m}$ , cuyo % p/p determinado en esta región fue el mayor, la composición química mostró un enriquecimiento de casi todos los elementos respecto a las concentraciones correspondientes en el sedimento total, y las concentraciones mayores para casi todos los elementos (Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn) se obtuvieron en la localidad de Isletas Norte y Cd, Fe, Ni y Zn en la localidad de Chimana. Los niveles obtenidos en esta fracción para Cr y Pb fueron superiores, y para Ni comparables o menores que los señalados por Hernández *et. al* (2008) en la fracción <134  $\mu\text{m}$  en esta misma región.

Por su parte, los sedimentos de la región de Isla de Aves presentaron, para la mayoría de los elementos (Fe, Mn, Zn, Cr, Ni y Pb), concentraciones totales menores que los valores de referencia (Turekian y Wedepohl, 1961) y de Cu, Cd y Hg mayores o comparables. Hay que destacar que en esta región, los sedimentos presentaron concentraciones totales de Cu y Hg sin diferencias significativas entre las localidades, y mayores significativamente ( $P < 0,05$ ) que las determinadas en la región Píritu-P.N. Mochima, tanto en el sedimento total como en la fracción  $< 210 \mu\text{m}$ . La correlación obtenida entre estos elementos y asociada a la región de Isla de Aves (análisis de PCA) señalaría un posible origen común, el cual podría relacionarse con la litología y, específicamente, como consecuencia de la actividad volcánica de la zona, a la cual se asocian estos elementos, entre otros. Por esta razón, la concentración de estos elementos en los sedimentos de la región de Isla de Aves supera los valores de Turekian y Wedepohl (1961) y las concentraciones obtenidas en la región Píritu-P.N. Mochima.

En la localidad A, al este de Isla de Aves, se determinaron las concentraciones mayores de Ni, Cr, Pb y Mn, mientras que en la localidad C, al sur, y la localidad B, al oeste de la isla cerca de la base naval, se presentaron las concentraciones mayores de Cd y Zn. En esta última localidad, los valores obtenidos para Cd, Fe, Hg y Ni fueron superiores que los determinados en la misma fracción por Guaura (2016) en una localidad cercana al noroeste de la isla. La fracción  $< 210 \mu\text{m}$  se presentó enriquecida con Cu, Hg, Zn y Pb, y las concentraciones obtenidas fueron superiores que las determinadas en la misma fracción de la región Píritu-P.N. Mochima.

En consecuencia, puede decirse que los niveles determinados para los elementos muestran que los sedimentos de la región de Isla de Aves no se encuentran contaminados, pero que existen algunas diferencias entre localidades que indicarían efectos externos, como el aporte de Cd y Zn por parte de la base naval, que afecta la zona oeste de la Isla, y de Ni, Cr, Pb y Mn que pudieran ser aportados por las corrientes del arco de islas del Caribe en la zona este de la Isla.

Las muestras de algas analizadas en la región Píritu-P.N. Mochima, correspondientes a las especies *U. lactuca*, *B. plumosa*, *Laurencia*, *H. spiniella* y *Galaxaura* (n=7) presentaron, para algunas muestras, valores mayores de Cd, Cr, Ni, Pb y Zn que los señalados en localidades limpias del Océano Atlántico (Wallestein *et al.*, 2009) y la Antártida (Farías *et al.*, 2013 y Vodopívez *et al.*, 2004). Las concentraciones obtenidas en esta región para Cd, Cr, Fe, Mn, Pb y Zn fueron superiores, y para Cu, Hg y Ni comparables a las determinadas en la región de Isla de Aves.

En la región de Isla de Aves las especies colectadas, *C. dalmática* y *P. gymnospora*, presentaron concentraciones menores de Cd, Cr y Hg, y comparables de Cu, Ni y Zn a las señaladas en localidades limpias (Wallestein *et al.* (2009), Farías *et al.* (2013) y Vodopívez *et al.* (2004)). Sin embargo, en la localidad A, al este de la Isla, se obtuvieron concentraciones de Ni superiores o las señaladas para localidades limpias del Océano Atlántico (Wallestein *et al.*, 2009)) y la Antártida (Farías *et al.*, 2013 y Vodopívez *et al.*, 2004).

Los índices de bioacumulación de los elementos determinados en las algas de ambas regiones de estudio (relación entre las concentraciones en la especie y en el sedimento) presentaron valores mayores a uno para Cd, Hg, Ni y Zn en ambas regiones, independientemente de la especie. Se obtuvieron valores de BAF superiores para Zn (2,0) y Cd (5,9) en la región Píritu-P.N. Mochima y comparables para Hg (2,4) y Ni (3,2) en ambas regiones. No se pudieron determinar diferencias en la capacidad de bioacumulación entre las especies de algas debido a limitaciones del muestreo.

Los estudios de PCA presentaron correlaciones entre elementos similares para las algas y los sedimentos en cada región, observándose la correlación entre los elementos Hg, Cu y Pb asociada a las muestras de la región de Isla de Aves, y la correlación entre los elementos Zn, Cd, Cr, Fe y Ni asociada a las muestras de la región

Píritu-P.N. Mochima. Para las esponjas, los elementos Ni y Cd se agregaron a la correlación de Cu, Hg y Pb en la región de Isla de Aves.

Las concentraciones de los elementos en las esponjas mostraron variaciones relacionadas con la especie y la región de estudio. Sin embargo, los resultados en ambas regiones mostraron valores de Cd dentro de los intervalos para localidades limpias del Océano Índico (Pan *et al.*, 2011) y la Antártida (Negri *et al.*, 2006), y para el Cu, Ni, Pb y Zn valores comparables o mayores.

En particular, la especie *A. fistularis* presentó la mayor concentración de los elementos Cu, Hg, Pb, Cd y Ni en la región de Isla de Aves, y de Fe, Mn y Zn en la región Píritu-P.N. Mochima. Estos resultados son coherentes, para casi todos los elementos, con los niveles de concentración determinados en los sedimentos de ambas regiones y responde al carácter sésil de esa especie. Pero difiere para el Cd, Zn y Ni, cuya concentración en los sedimentos es comparable entre regiones. Los estudios de PCA mostraron las correlaciones entre los elementos señalados arriba para cada región, presentando en el caso de la región Píritu-P.N. Mochima diferencias entre localidades, observándose los mayores pesos del PCA2 para Zn y Fe, asociados a las localidades de Borracho, Chimana y Cautaro, y los de Mn a las localidades de Isletas Norte e Isletas Sureste.

A pesar de las diferencias en la concentración de los elementos en los sedimentos entre las regiones, los índices de bioacumulación (BAF) determinados en las esponjas presentaron valores mayores que uno solo para los elementos Zn, Cd, Cu, Hg y Ni, independientemente de la región y la especie. De acuerdo a los valores determinados para el BAF, podría destacarse que la especie *N. erecta* resultó la más selectiva para el Zn, *A. fistularis* para Cd, Ni, y Hg, y *A. compressa* para Cd. Esta selectividad debe estar relacionada con el tipo de especies químicas que conforman las esponjas cuyo factor común pueden ser grupos funcionales que contienen azufre, elemento afín a las especies en consideración.

Tomando en cuenta los elementos para los que *A. fistularis* es una especie biomonitora selectiva, los resultados obtenidos en la región Píritu-P.N. Mochima muestran que el Cd se presenta en la localidad de Cautaro, la zona menos expuesta de Parque Nacional Mochima; en las localidades de Borracho y Chimana, cercanas a la desembocadura del Río Neverí y la Refinería de Puerto La Cruz, se presenta la mayor exposición a Ni y Hg; y frente al Complejo Petroquímico Jose se observa Hg en la localidad de Isletas Norte, y de Cu en la de Isletas Sureste; en estas dos últimas localidades, de acuerdo a los resultados de *N. erecta* se observa Zn

En Isla de Aves y de acuerdo a la especie *A. fistularis* las concentraciones de Cd, Cu, Hg, Ni y Zn son comparables en la localidad C, al sur, y la localidad B, al oeste de la Isla cerca de la base naval. De acuerdo a los resultados de *A. compressa* la localidad B se encuentra con niveles de Cd y Ni superiores que la localidad A, al este de la Isla, y comparable para Hg en ambas localidades. Esto indicaría que la localidad A es la que presenta las concentraciones menores en estas especies bioindicadoras. Hay que destacar que la comparación ideal entre localidades sería la realizada empleando el mismo organismo, pero, lamentablemente no se encontraron ejemplares de *A. fistularis* en la localidad A, al este de la Isla. En este punto, se localizó *A. compressa* y a mayor profundidad, variable que pudiera afectar los resultados, incluyendo la ausencia de *A. fistularis*.

En relación a la capacidad de bioconcentración, *A. fistularis* mostró la mayor, presentando los mayores índices de bioacumulación (1,4-68,6) en comparación a los obtenidos para las especies *A. compressa* (2,5-21,4) y *N. erecta* (2,2-14,5). Esta diferencia estaría relacionada con la morfología de las especies. *A. fistularis* es una esponja tubular (tipo siconoide) con una extensa superficie filtrante. Aquí, la bioacumulación puede ocurrir por dos procesos diferentes e independientes, la toma de nutrientes del suelo donde se sustenta y la filtración del agua y los sedimentos suspendidos en ella. Este último proceso diferenciaría la acumulación de *A. fistularis* de las otras especies.

Era de esperar obtener los mayores índices de bioacumulación para cada elemento en la región donde los sedimentos presenten la mayor concentración. Sin embargo, los BAF obtenidos para *A. fistularis* fueron mayores para Zn y Cu en la región Píritu-P.N. Mochima, para Cd y Ni en la región de Isla de Aves y Hg comparable en ambas regiones, resultados que no corresponden con la concentración relativa en los sedimentos. Esta inconsistencia pudiera ser explicada por el aporte del sedimento suspendido. Éste último, estaría relacionado con el porcentaje p/p de la fracción <210  $\mu\text{m}$  y su concentración de los elementos que resultó mayor en la región de Píritu-P.N. Mochima. Considerando esta proposición, se determinaron los índices de bioacumulación considerando la concentración de los elementos en la fracción <210  $\mu\text{m}$ , obteniéndose valores superiores del BAF para Zn, Cu y Hg en la región de Píritu-P.N. Mochima respecto a los correspondientes en la región de Isla de Aves, y para Cd y Ni superiores en esta última región.

Considerando estas observaciones se plantea que la biocumulación por parte de las esponjas se realiza mediante diferentes procesos, en los cuales, además de la composición química del suelo, debe tomarse en cuenta la del agua y la de los sólidos suspendidos en ella, así como el efecto potencial de los sólidos suspendidos sobre la capacidad de filtración por parte del organismo.

Las diferencias determinadas entre el enriquecimiento de los sedimentos y la bioacumulación en la biota muestra la ventaja del empleo de biomonitores para evidenciar los efectos antrópicos en los estudios ambientales. Aunado a esto, la morfología del organismo y su selectividad deben ser considerados para la comparación de los índices de bioacumulación y la escogencia de la especie monitora.

## VII. Conclusión

El estudio ambiental realizado en las regiones de Píritu-P.N. Mochima e Isla de Aves, mostraron que, de acuerdo a la concentración de los metales en los sedimentos, ambas regiones no presentan signos de contaminación. Sin embargo, el enriquecimiento observado en la fracción fina  $<210 \mu\text{m}$  y diferencias en la concentración de los elementos entre las localidades dentro de cada región, indican cierta actividad antrópica que afecta a ambas regiones.

En la región Píritu-P.N. Mochima, las actividades realizadas en el Complejo Petroquímico Jose, en la Refinería de Puerto la Cruz y la desembocadura del Río Neverí, son responsables del aporte de todos los elementos, excepto el Hg, que se observa en los sedimentos de las localidades de las Isletas, Chimana y Borracho, así como del aumento porcentual de la fracción del sedimento  $<210 \mu\text{m}$ , en la cual se determinaron concentraciones mayores de Cr y Pb a las señaladas por Hernández *et. al* (2008) en esta misma región.

En la región de Isla de Aves, las concentraciones elevadas de Cu, Cd y Hg en los sedimentos pueden considerarse una anomalía local, consecuencia de la actividad volcánica de la zona, por lo cual no representan signos de contaminación.

Las especies de algas y de esponjas empleadas como especies biomonitonas en las regiones de estudio, mostraron bioconcentración de los elementos, Zn, Cd, Cu, Hg y Ni, independientemente de la región, observándose entre las esponjas que la especie *N. erecta* es más selectiva para el Zn, *A. fistularis* para Cd, Hg, y Ni y *A. compressa* para Cd. En el caso de las algas no se pudo obtener información al respecto debido a limitaciones del muestreo.

Los valores de los índices de bioacumulación determinados mostraron que las esponjas tienen mayor capacidad de bioconcentración que las algas. Dentro de las especies de esponjas, las tubulares o siconoides (*A. fistularis*) son las más eficientes, debido a su área superficial elevada, donde la filtración de los sólidos suspendidos en el agua representa un aporte adicional. De acuerdo a esto, entre las esponjas estudiadas, las especies *A. compressa* y *N. erecta* son mejores indicadores del suelo y los sedimentos donde se arraigan, y *A. fistularis* muestra información complementaria sobre su entorno, agua y sedimentos suspendidos. Por esta misma razón, las algas muestran una capacidad de bioconcentración comparable a las esponjas sésiles no tubulares (tipo leuconoide).

Finalmente, hay que destacar que las diferencias determinadas entre el enriquecimiento de los sedimentos y la bioacumulación en la biota muestra la ventaja del empleo de biomonitores para evidenciar los efectos antrópicos en los estudios ambientales. En este caso, la selección de la especie bioindicadora debe realizarse en función al elemento a monitorear en el ambiente, escogiendo la especie que sea selectiva para el mismo, de lo contrario se obtendrán resultados inconsistentes.

## VIII. BIBLIOGRAFÍA

**Acevedo-Figueroa D., Jiménez B. D. y Rodríguez-Sierra C. J.** (2006) Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Env. Poll.* 141, 336-342

**Alfonso, J.A., Azocar, J., La Brecque, J.J., Garcia, B., Palacios D. y Benzo, Z.** (2008) Trace metals in bivalves and sea grass collected from Venezuelan coastal sites. *Rev. Biol. Trop.*, 56 (1), 215-222.

**Alvarez M. and Carrillo G.** (2012) Simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper, chromium, nickel, lead and thallium in total digested sediment samples and available fractions by electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy (ET AAS). *Talanta*, 97, 505 - 512.

**Andrade S., Medina M., Moffett J. y Correa J.** (2006) Cadmium-copper antagonism in seaweeds inhabiting coastal areas affected by copper mine waste disposals. *Env. Scie. Tech.*, 40, 4382 - 4387.

**Araña V. y Ortiz R.** (1984) *Volcanología*. Editorial Rueda. Porto Cristo, 13 (Lisboa) – Alcorcón (Madrid)

**Ávila H., Gutiérrez E. Ledo H., Araujo M. y Sánquiz M.** (2010) Heavy metals distribution in superficial sediments of Maracaibo Lake (Venezuela). *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 122 - 129.

**Azad M., May T., Echols K., Walther M., Manoo A., Maraj D., Agard J. y Orazio C.** (2012) Metal in sediments y fish from Sea Lots y Point Lisas Harbors, Trinidad y Tobago. *Mar. Poll.*, 64, 169 - 173.

**Bernhard M. y Zattera A.** (1975) Major pollutants in the marine environment. *Marine Pollution and Marine Waste Disposal*, 195-300.

**Botello A. V.**(1991) La contaminación marina y la urgencia de su legislación. *Revista de la coordinación de estudios de posgrado, Medio ambiente*. Revisado en Julio 2015, Disponible en: [www.posgrado.unam.mx/publicaciones/ant\\_omnia/23/07.pdf](http://www.posgrado.unam.mx/publicaciones/ant_omnia/23/07.pdf)

**Buchman, M.** (2008) NOAA Squirts, Screening queek reference tables, NOAA OR&R, Report 08-1, Seattle WA. Office of Reponse and Restoriation División, National Oceanic and Atmospheric Administration.

**Camaray M.** (2012) Metales pesados en algas marinas (*Ulva lactuca* y *Padina gymnospora*) de Venezuela. Trabajo especial de grado, Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas – Venezuela.

**Camposano L, Urbani F y Contreras O.** (2005) Caracterización química y mineralógica de Isla de Aves. Venezuela. *Geos*, 38: 114 - 116.

**Carrasco Gallegos B. V. y Vargas J. T.** (2014) Incineración de residuos en cementeras como una falsa solución inserta en los mercados de carbono. *Entre textos*, ISSN 5316. Revisado en Julio 2015, disponible en: <http://entretextos.leon.uia.mx/num/18/PDF/ENT18-3.pdf>

**Cebrian E., Marti R., Uriz M. y Turon X.** (2003) Sublethal effects of contamination on the Mediterranean sponge *Crambe crambe*: metal accumulation and biological responses. *Mar. Poll. Bulletin* 46, 1273- 1284.

**Cebrian, E., Uriz, J. y Turon, X.** (2007) Sponges as biomonitors of heavy metals in spacial y temporal surveys on northwestern mediterranean: multispecies comparison. *Env., Toxi. and Chem.*, 2430 - 2439.

**Chen X., Tsang E. y Chan, A.** (2003) Heavy metal contents in sediments, mangroves and bivalves from Ting Kok, Hong Kong. *China Env. Scie.* 23, 480 - 484.

**Comisión Nacional del Medio Ambiente** (2000) Guía para el control y prevención de la contaminación industrial, Actividad Portuaria. Revisado en Julio 2015, disponible en: [http://www.sinia.cl/1292/articles-39912\\_recurso\\_1.pdf](http://www.sinia.cl/1292/articles-39912_recurso_1.pdf)

**Culkin F. y Riley J.** (1958) The occurrence of gallium in marine organisms. *Journal of Marine Biology Assoc.* 37, 607 – 615.

**Da Silva, J., Ferreira, A., Neira, A., Matas, G. y Brandt, M.** (2008) Alternativas de generación termoeléctrica utilizando el coque de petróleo como fuente de energía. *Rev. Fac. Ing. UCV*, 23(4), Caracas.

**Denton G., Concepcion L., Wood H. y Morrison R.** (2006) Trace metals in marine organism from four harbors in Guam. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 1784 - 1832.

**Díaz - Naveas J. y Frutos J.** (2010) *Geología marina de Chile*. Primera edición, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile, 48 - 49.

**Dirección de Geografía y Cartografía de la Fuerza Armada** (2002) *Isla de Aves, Bastión venezolano en el mar Caribe*. Segunda Edición, Caracas – Venezuela.

**Eisler, R.** (1981) In: *Trace Metal Concentrations in Marine Organisms*. Pergamon Press, Elmsford, NY, 687 pp.

**Eisler R.**, (2010) *COMPENDIUM OF TRACE METALS AND MARINE BIOTA*. Volume 1: Plants and Invertebrates. Editorial Elsevier. Reino Unido. 115

**Etcheverry H.** (1986) *Algas marinas bentónicas de Chile*. Primera Edición, Unesco, Uruguay, 3-5.

**Farías S., Pérez S., Vodopiez C. y Smichowski P.** (2002) Levels of essential and potentially toxic trace metal in Antarctic macro algae. *Spectrochimica B57*, 2133 - 2140.

**Gallovich F. y Aguilera L.** (1970) Ensayos sísmicos de refracción efectuados en la Isla de Aves. *Mem. Soc. Cienc. Nat. La Salle*, 30(87): 205-212.

**Galván Rico Luis E., Reyes Gil Rosa E., Guedez Mozur Carolina y De Armas Desirée** (2007) NOTA TÉCNICA - LOS MACROPROCESOS DE LA INDUSTRIA PETROLERA Y SUS CONSECUENCIAS AMBIENTALES. Universidad, Ciencia y Tecnología. Volumen 11.

**García E. M., Cruz-Motta J. J., Farina O. y Bastidas C.** (2008). Anthropogenic influences on heavy metals across marine habitats in the western coast of Venezuela, *Continental Shelf Research*, 28: 2757–2766

**Gómez-Álvarez A., Villalba-Atondo A., Acosta-Ruiz G., Castañeda-Olivares M. y Kamp D.** (2004) Metales Pesados en el Agua Superficial del Río San Pedro durante 1997 y 1999. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 20 (1) 5-12.

**Google Earth**, revisado en Julio 2015.

**Guaura G** (2016) Determinación De Niveles Base De Contenido Metálico En Algas, Esponjas Y Sedimentos De Isla De Aves, Venezuela. Estudio Preliminar. Trabajo especial de grado, Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas – Venezuela.

**Google Maps**, revisado en Julio 2015, disponible en: <http://maps.google.es/>

**Hallsworth, C. y Knox, R.** (1999) *BGS Rock Classification Scheme* (Vol. 3). United Kingdom: British Geological Survey Research Report.

**Harrison R.** (2001) *Pollution: causes, effects and control*. Fourth Edition, Editorial The Royal Society of Chemistry, Reino Unido – Londres, 25, 32-33

**Hernández Valencia I., Villamizar E., Hernandez N., Gonzalez Rivero M., Herrera Reveles A., Siegert B., Yallonardo M., Angulo D., Polanco L. y Moncada J. L.** (2008) Monitoreo ambiental del medio marino costero en el área de influencia del condominio industrial Jose. PDVSA, Petroleo, S.A.- Fundación Universidad Central de Venezuela. Informe Final- Campaña 2008.

**Instituto Nacional de Estadística** (2011) Informe Geoambiental 2011 Estado Anzoátegui. República Bolivariana de Venezuela. Revisado en Julio 2015, disponible en:

[http://www.ine.gov.ve/documentos/Ambiental/PrinIndicadores/pdf/Informe\\_Geoambiental\\_Anzoategui.pdf](http://www.ine.gov.ve/documentos/Ambiental/PrinIndicadores/pdf/Informe_Geoambiental_Anzoategui.pdf)

**Instituto Nacional de Estadística** (2011) Informe Geoambiental 2011 Estado Sucre. República Bolivariana de Venezuela. Revisado en Julio 2015, disponible en:

[http://www.ine.gov.ve/documentos/Ambiental/PrinIndicadores/pdf/Informe\\_Geoambiental\\_Sucre.pdf](http://www.ine.gov.ve/documentos/Ambiental/PrinIndicadores/pdf/Informe_Geoambiental_Sucre.pdf)

**Ireland, M.** (1973) Result of fluvial zinc pollution on the zinc content of littoral and sublittoral organisms in Cardigan Bay, Wales. *Environmental Pollution*, 4, 27 -35.

**Jenkins, D.** (1980) Biological monitoring of toxic trace metals. Volume 2: Toxic trace metals in plants and animal sof the world. Part II. U.S. EPA Report 600/3 - 80 - 091, 505 -618.

**Kamala-Kannan S., Dass Batvari B., Lee K. J., Kannan N., Krishnamoorthy R., Shanthi K. y Jayaprakash M.,** (2008) Assessment of heavy metals (Cd, Cr and Pb) in water, sedimentand seaweed (*Ulva lactuca*) in the Pulicat Lake, South East India. *Chemosphere*, 71, 1233–1240.

**Koigoora S., Ahmad I., Pallela R. y Janapala V. R.** (2012) Spatial variation of potentially toxic elements in different grain size fractions of marine sediments from Gulf of Mannar, India. *Environ Monit Assess*, 185, 7581 - 7589.

**Komar, P.** (2007) The Entrainment, Transport and Sorting of Heavy Minerals by Waves and Currents. *Developments in Sedimentology*, 58, 3-48.

**Kumar J., Oommen C. y Kumar R.** (2009) Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by Green marine macroalgae from Okha Port, Gulf of Kutch, India. *American – Euroasian Journal of Agriculture and Environment Science*, 6 (3), 317 - 323.

**Leatherland T. y Burton J.** (1974) The occurrence of some trace metals in coastal organisms with particular reference to the Solent region. *Journal of Marine Biology Assoc.*, 457 - 468.

**Linares N.** (2015) Evaluación de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn, en el Parque Nacional Mochima e Isla la Tortuga, Venezuela, empleando *Abudofduf saxatilis* como Biomonitor. TEG, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

**López F., Senior W., Fermín I., Márquez A. y Martínez G.** (2006) Fraccionamiento de los metales pesados Fe, Cd, Cr y Pb en los sedimentos superficiales de la Laguna de Píritu. Estado Anzoátegui, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela, Univ. Oriente* 45 (1): 51-60

**Lowman F., Phelps D., Ting R. y Escalera R.** (1966) Progress Summary Report No. 4, Marine Biology Program June 1965-June 1966. Puerto Rico Nuclear Center Report PRNC, 85, 1 - 57.

**Maloney, N. J., C. Schubert, J. I. Marlowe y A. T. Ramsey** (1988) Geología de la Isla de Aves, Venezuela. *Bol. Inf. A.V.G.M.P.*, 11, 235-242.

**Manivannan K., Karthikai Devi G., Thirumaran G. y Anantharaman P.** (2008) Mineral Composition of marine macroalgae from Mandapan Coastal Regions; Southeast Coast of India. *American-Eurasian Journal of Botany*, 1 (2): 32-37

**Manual de Monitoreo Ambiental para la industria petrolera.** Oilwatch. Disponible en: <http://www.oilwatch.org/doc/documentos/manual-esp.pdf> Revisada en julio 2015.

**Márquez, A., Senior W., Fermín I., Martínez G., Castañeda J. y González Á.** (2008) Cuantificación de las concentraciones de metales pesados en tejidos de peces y crustáceos de la Laguna de Unare, estado Anzoátegui, Venezuela. *Revista Científica (Maracaibo)*, Vol. 18(1).

**Martínez G.**, (2002) Metales Pesados en Sedimentos Superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela, Univ. Oriente* 41 (1&2): 83-96

**Melawaty L., Noor A., Harlim T. y De Voogd N.** (2014) Essential metal Zn in sponge *Callyspongia aerizusa* from Sermonde Archipelago. *Advances in Biological Chemistry* 4, 86-90.

**Méndez J.** (1983) Procesos de acreción en la Prominencia de Aves desde el Sangamon. *XXXIII convención Asovac*.

**Méndez J.** (2006) Isla de Aves. Equilibrio entre la subsidencia, aumento del nivel del mar, acreción y progradación. Trabajo de ascenso a Profesor Titular. Facultad de Ciencias. U. C. V.

**Micó C., Peris M., Recatalá L. y Sánchez J.** (2007) Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. *Science of the Total Environment*, 378, 13 - 17.

**Ministerio del Poder Popular para la Defensa**, Isla de Aves. Disponible en: [http://www.dhn.mil.ve/index.php?option=com\\_content&view=category&layout=blog&id=48&Itemid=133](http://www.dhn.mil.ve/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=48&Itemid=133), consultado febrero 2015

**Moreau C.** (2013) Estudio de los minerales pesados presentes en la fracción arena de los sedimentos de la plataforma continental del Golfo de Venezuela. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

**Morillo J., Usero J. y García I.** (2004) Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere*, 55, 431 - 442.

**Müller G.** (1981). Die schwermetallbelastung der sediment des Nekars und Seiner Nebenflüsse, *Chemiker - Zeitung* 6, 157 - 164.

**Müller W., Bater R., Markus L., Steinhart H., Simat T., Lauenroth S., Hassanein H. y Schröder H.** (1998) Accumulation of cadmium y zinc in the marine sponge *Suberites domucula* y its potential consequences on single – stry breaks y on expression of heal – shock protein: a natural field study. *Marine ecology progress series*, 167, 127 - 135.

**National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)** (2005) Screening Quick Reference Tables. Disponible en: <http://response.restoration.noaa.gov/environmental-restoration/environmental-assessment-tools/squirt-cards.html>, consultado febrero 2015.

**Negri, A., Burns, K., Boyle, S., Brinkman, D. y Webster, N.** (2006) Contamination in sediments, bivalves y sponges of McMurdo Sound, Antartica. *Environmental Pollution*, 143, 456 - 467.

**Nelson W. y Slinger - Cohen N.** (2014) Trace metals in the sponge *Ircinia felix* y sediments from north-western Trinidad, West Indies. *Journal or Environmental Science y Health, Part A*, 49, 967 - 972.

**Office of Environmental Health Hazard Assessmts (OEHHA)** (2000) Technical Support for Exposure Assessment and Stochastic Analisis. Apéndice H: Fish Bioconcentration Factors. Disponible en: [http://oehha.ca.gov/air/hot\\_spots/pdf/apenh.pdf](http://oehha.ca.gov/air/hot_spots/pdf/apenh.pdf), consultado julio 2015.

**Orduna-Rojas J. y Longoria-Espinoza R.** (2006) Metal content in *Ulva lactuca* (Linnaeus) from Navachiste Bay (Southeast Gulf of California) Sinaloa, Mexico. *Bull. Environmental Contamination Toxicology*, 77, 574 - 580.

**Páez-Osuna F. y Osuna- Martínez C.** (2011) Biomonitores de la contaminación costera con referencia a las costas mexicanas: una revisión sobre organismos utilizados. *Hidrobiológica*, 21 (3), 229-238

**Pan K., Lee O. O., Qian P. y Wang W.**, (2011) Sponges and sediments as monitoring tools of metal contamination in the eastern coast of the Red Sea, Saudi Arabia. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1140-1146.

**Pantín, H.** (1972) Nuevas observaciones geológicas acerca de la Isla de Aves, Venezuela. *Mem., VI Conf. Geol. Caribe*, 74-78.

**Patel B., Balani M. y Patel S.** (1985) Sponge 'sentinel' of heavy metals. *The Science of Total Environment*, 41, 143 - 152.

**Peña E., Palacios M. y Ospina N.** (2005) Algas como indicadores de la contaminación. Primera Edición, Editorial Universidad del Valle, Colombia – Cali, 19, 51-59, 64, 76, 124-125.

**Pérez A., Farias S., Strobl A., Perez L., Lopez C., Pineiro A., Roses O. y Fajardo M. A.** (2007) Levels of essential and toxic elements in *Porphyra columbina* and *Ulva* sp. from San Jorge Gulf, Patagonia Argentina. *Sci. Total Environ.*, 376, 51 - 59.

**Pérez, O.** (2012) Metales pesados en *Abudefduf saxatilis* del Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga. TEG, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

**Pérez T., Vacelet, J. y Reboullon, P.** (2004) In situ comparative study of several mediterranean sponges as potential biomonitors of heavy metals. *Boll. Mus. Ist. Biol. Univ. Genova*, 68, 517 - 525.

**Preda M. y Cox M.** (2002) Trace metal occurrence and distribution in sediments and mangroves, Pumicestone region, southeast Queensland, Australia. *Environment International* 28, 433 – 439.

**Rainbow P. S.** (1995) Biomonitoring of Heavy Metal Availability in the Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin*, 31, 183-192.

**Rao J., Kavitha P., Reddy N. y Rao T.** (2006) *Petrosia testudinaria* as a biomarker for metal contamination at Gulf of Mannar, southeast coast of India. *Chemosphere*, 65, 634 - 638.

**Rao J., Srikanth K., Pallela R. y Gnaneshwar T.** (2009) The use of marine sponge, *Haliclona tenuiramosa* as bioindicator to monitor heavy metal pollution in the coast of Gulf of Mannar, India. *Environ Monit Assess*, 156, 451 - 459.

**Rauret G., Lopez-Sanchez J., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. y Quevauviller P.** (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediments and soil reference materials. *J. Environ Monitor*, 1, 57 - 61.

**Rodríguez L., Ramírez A., Solé M., y Palmiotto J.** (2014) Composición elemental de macroalgas marinas del Estado Nueva Esparta, Venezuela. *Acta Biol. Venezuela*, 33 (1), 40 - 60.

**Rodríguez W.** (2010) Metalotioneinas y Metales Pesados en el Guacuco *Tivelamactroides*, colectado en Playa Caicara, Estado Anzoátegui, Venezuela. Universidad de Oriente, Núcleo Sucre, Venezuela. Revisado en Julio 2015 y disponible en: [http://ri.bib.udo.edu.ve/bitstream/123456789/3855/1/TESIS\\_WR.pdf](http://ri.bib.udo.edu.ve/bitstream/123456789/3855/1/TESIS_WR.pdf)

**Romero G. y Meléndez W.** (2013) Caracterización geoquímica de los suelos asociados a distintas especies de mangle de la zona oeste del golfo de Coro y noreste de la Península de Paraguaná, estado Falcón. *Geos*, 44, 25 - 32.

**Sanchez – Rodríguez I., Huerta – Díaz M., Choumiline E., Holguin – Quiñonez O. y Zertuche – Gonzalez J.** (2001) Elemental concentrations in different species of seaweeds from Loreto Bay, Baja California sur, México: implications for the geochemical control of metals in algal tissue. *Environmental Pollution*, 114, 145 - 160.

**Schubert, C. y M. Laredo.** (1984) Geology of Aves Island (Venezuela) and Subsidence of Aves Ridge, Caribbean Sea. *Marine Geol.*, 59, 305 – 318.

**Siahaya, N., Noor, A., Sukamto, N. y Voogd, N.** (2013) A preliminary effort, to assign sponge (*Calli spongia* sp) as a trace metal biomonitor for Pb, Cd, Zn and Cr, an environmental perspective in Hative gulf waters Ambon. *Advances in Biological Chemistry*, 3, 549 - 552.

**Sivalingam P.** (1978) Effects of high concentration stress of trace metals on their biodeposition modes in *Ulva reticulata* forskal. *Jpn. J. Phycol.*, 26, 157 - 160.

**Stenner R. y Nickless G.** (1975) Heavy metals in organisms of the Atlantic coast of S.W. Spain and Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 6, 89 - 92.

**Sutherland R.** (2000) Bed sediment - associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii, *Environ Geol.* 39, 611 – 627.

**Torres Agredo J., Trochez Serna J. J. y Mejia de Gutierrez R.** (2012) Reutilización de residuos de la industria petroquímica como adición al cemento portland. *Ingeniería y Ciencia*, INNS, 1794 - 9165.

**Turekian K. K. y Wedepohl K.H.** (1961) Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America, Bulletin*, 72, 175-192.

**United State Environmental Protection Agency (EPA).** (2013). National Recommended Water Quality Criteria, Disponible en: <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/styards/criteria/current/index.cfm>, consultado en febrero 2015.

**United State Environmental Protection Agency (EPA).** (2017). User's Guide and Technical Documentation - Appendix F -Description of Equations Used to Calculate the BCF, BAF, BMF, and BSAF Values, Disponible en: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/kabam-version-10-users-guide-and-technical-3>, consultado en febrero 2018.

**Urbina-Barreto I., Hernandez-Valencia I., Villamizar E. y Álvarez M.** (2014) Evaluación de las concentraciones de Pb, Cd, Ni, Cr y Cu en *Amphimedon viridis* y *Niphates erecta* (*Haplosclerida: Niphatidae*) en dos ecosistemas marinos del Mar Caribe Venezolano. *Ecotrópicos*, 28 (en prensa).

**Urdaneta M.** (2010) Evaluación del contenido de metales en algas marinas y su posible uso como bioindicador ambiental. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas – Venezuela.

**Usman A., Alkredaa R. y Al-Wabel M.** (2013) Heavy metal contamination in sediments al mangroves from the Coast of Red Sea: *Avicennia marina* as potential metal bioaccumulator. *Ecotoxicology y Environmental Safety*, 97, 263 - 270.

**Villares R., Puente X. y Caballeira A.** (2001) *Ulva* and *Enteromorpha* as indicators of heavy metal pollution, *Hydrobiologia*, 462, 221 - 232.

**Vodopivec C., Farías S. y Smichowski P.** (2004) Niveles de metales pesados en seis especies de algas marinas de la península Antártica. *Actas del V° Simposio Argentino y I° Latinoamericano sobre Investigaciones Antárticas CD-ROM*, Resumen Expandido N° 203BG, 4pp. [www.dna.gov.ar/CIENCIA/SANTAR04/CD/INDEX.HTM](http://www.dna.gov.ar/CIENCIA/SANTAR04/CD/INDEX.HTM). Consultado Enero 2015.

**Wallenstein F. M., Couto R. P., Amaral A. S., Wilkinson M., Neto A. I. y Rodriguez A. S.** (2009) Baseline metal concentrations in marine algae from São Miguel (Azores) under different ecological conditions – Urban proximity and shallow water hydrothermal activity.

**Windom H., Gardner W., Dunstan W. y Paffenhofer G.** (1976) Cadmium and mercury transfer in a coastal marine ecosystem. *Marine Pollutant Transfer*. D. C. Heath. Lexington. M.A.. 135 - 157.

**Yoo J., Lee C., Yang J. y Baek K.** (2006) Extraction characteristics of heavy metals from the marine sediments. *Chemical Engineering Journal*, 228, 688 - 699.

**Yuang C., Shi J., Bin H., Liu J., Liang L. y Jiang G.** (2004) Speciation of heavy metal in marine sediments from East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environmental International*, 30, 797 - 783.

**Zuloaga G.** (1955) The Isla de Aves story. *Geog. Rev.*, 45: 172-180.

## IX. Apéndice

**Apéndice 1.** Intervalos de concentración ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) empleados para el análisis químico de las muestras

Analíto	Intervalo de concentración
Cd	0,75 - 6,00
Cr	1,25 - 10,00
Cu	12,5 - 150,0
Fe*	2,5 - 10
Hg	0,02 - 0,50
Mn*	0,25 - 4,00
Ni	12,5 - 100,0
Pb	2,5 - 20,0
Zn*	0,4 - 1,5

\*concentración de Fe, Mn y Zn en  $\text{mg L}^{-1}$ .

**Apéndice 2.** Factor de enriquecimiento de los sedimentos

Referencia	Localidad	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Camposano. Sedimentos de Isla de Aves.	Localidad A				0,1		0,8		0,3	
	Localidad B				0,1		0,7		0,1	
	Localidad C				0,1		0,7		0,2	
Turekian. Roca carbonatica sedimentaria.	Localidad A		0,3	7,0	0,03	0,8	0,07	0,09	0,5	0,6
	Localidad B	1,9	0,2	4,8	0,03	1,1	0,06	0,07	0,2	0,9
	Localidad C	1,7	0,2	5,2	0,03	0,7	0,06	0,10	0,3	0,9
Turekian. Sedimento carbonatico de mar profundo.	Localidad A		0,3	0,9	0,01	0,003	0,08	0,06	0,5	0,4
	Localidad B		0,2	0,6	0,01	0,005	0,07	0,04	0,2	0,5
	Localidad C		0,2	0,7	0,01	0,003	0,07	0,07	0,3	0,5
EPA	Localidad 1	0,2	0,1	0,2				0,1	0,04	0,2
	Localidad 2	0,2	0,1	0,6				0,2	0,05	0,4
	Localidad 3	0,02	0,04	0,2				0,03	0,04	0,2
	Localidad 4	0,4	0,1	0,3				0,1	0,06	0,1
	Localidad 5	0,1	0,1	0,2				0,1	0,05	0,2
	Localidad 6	0,2	0,3	0,6				0,3	0,11	0,4

$$Fe = C_M/C_R$$

**Apéndice 3.** Factor de enriquecimiento de los sedimentos normalizados con Fe

Referencia	Localidad	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Camposano. Sedimentos de Isla de Aves.	Localidad A					8		3	
	Localidad B					7		1	
	Localidad C					7		2	
Turekian. Roca carbonatica sedimentaria.	Localidad A		10	233	27	2	3	17	20
	Localidad B	6	7	160	37	2	2	233	30
	Localidad C	57	7	173	23	2	3	333	30
Turekian. Sedimento carbonatico de mar profundo.	Localidad A		30	90	0,3	8	6	50	40
	Localidad B		20	60	0,5	7	4	20	50
	Localidad C		20	70	0,3	7	7	30	50

$$FE = \frac{C_M}{C_{Fe}} / \frac{C_R}{C_{Fe}}$$

**Apéndice 4.** Índice de geoacumulación de los sedimentos

Referencia	Localidad	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Camposano. Sedimentos de Isla de Aves.	Localidad A				-3,5		-0,9		-2,3	
	Localidad B				-3,5		-1,0		-4,1	
	Localidad C				-3,7		-1,0		-3,0	
Turekian. Roca carbonatica sedimentaria.	Localidad A		-2,3	2,2	-5,4	-1,0	-4,4	-4,0	-1,5	-1,3
	Localidad B	0,4	-2,8	1,7	-5,5	-0,4	-4,5	-4,5	-3,3	-0,8
	Localidad C	0,2	-3,0	1,8	-5,6	-1,2	-4,5	-3,9	-2,2	-0,8
Turekian. Sedimento carbonatico de mar profundo.	Localidad A		-2,3	-0,7	-6,7	-8,8	-4,2	-4,6	-1,5	-2,1
	Localidad B		-2,8	-1,2	-6,7	-8,2	-4,4	-5,1	-3,3	-1,6
	Localidad C		-3,0	-1,1	-6,9	-9,0	-4,4	-4,5	-2,2	-1,6
EPA	Localidad 1	-3,3	-4,2	-3,1				-3,8	-5,4	-2,9
	Localidad 2	-2,7	-3,4	-1,4				-2,9	-4,8	-2,1
	Localidad 3	-6,6	-5,3	-3,0				-5,6	-5,4	-3,3
	Localidad 4	-2,0	-4,7	-2,4				-4,2	-4,5	-3,4
	Localidad 5	-4,2	-4,6	-2,9				-4,1	-4,9	-3,3
	Localidad 6	-3,3	-2,4	-1,2				-2,5	-3,8	-1,8

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_M}{1,5 C_R}$$

**Apéndice 5.** Pruebas de contraste para las concentraciones en sedimentos marinos entre las regiones de Isla de Aves y Píritu-P.N. Mochima

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	1,35	0,2627			NDS*
Cr	Si	No			0,5120	0,3173	NDS*
Cu	Si	Si	45,46	0,0000			Reg1>Reg2
Fe	Si	No			0,0007	0,0026	Reg1<Reg2
Hg	Si	Si	9,30	0,0076			Reg1>Reg2
Mn	Si	Si	28,27	0,0001			Reg1<Reg2
Ni	Si	Si	1,76	0,2033			NDS*
Pb	Si	No			0,3484	1,0	NDS*
Zn	Si	Si	1,95	0,1813			NDS*

\*NDS= No hay diferencias significativas

Reg1: Isla de Aves

Reg2: Píritu - P.N. Mochima

**Apéndice 6.** Pruebas de contraste para las concentraciones en sedimentos marinos entre las localidades de la región de Isla de Aves

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	No			0,1145	0,3011	NDS*
Cr	Si	No			0,1017	0,1353	NDS*
Cu	Si	No			0,3678	0,1353	NDS*
Fe	Si	No			0,3114	0,1353	NDS*
Hg	Si	No			0,8668	1,0000	NDS*
Mn	Si	No			0,0820	0,0497	NDS*
Ni	Si	No			0,1800	0,1353	NDS*
Pb	Si	No			0,1561	0,1353	NDS*
Zn	Si	No			0,0820	1,0000	NDS*

\*NDS= No hay diferencias significativas

**Apéndice 7.** Pruebas de contraste para las concentraciones en sedimentos marinos entre las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación		
							Min	Int	Max
Cd	Si	No			0,0579	0,0347	3,5	6,2,1	4
Cr	Si	No			0,0669	0,0347		3,4,5,1,	2,6
Cu	Si	No			0,2988	0,1562		NDS*	
Fe	Si	No			0,0868	0,1562		NDS*	
Hg	Si	No			0,4460	0,3232		NDS*	
Mn	Si	No			0,0613	0,0347		4,2,3,1	5,6
Ni	Si	No			0,0983	0,1562		NDS*	
Pb	Si	No			0,1935	0,1562		NDS*	
Zn	Si	No			0,0689	0,0347		NDS*	

\*NDS= No hay diferencias significativas

1= Borracho, 2= Chimana, 3= Cautaro, 4= Garrapata, 5= Isletas Sureste, 6= Isletas Norte



**Apéndice 11.** Pruebas de contraste para las concentraciones entre las esponjas *A. fistularis* y *A. compressa* en la región de Isla de Aves, localidad B

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	29,33	0,0000			Sp1<Sp2
Cr	Si	No			0,6540	1,0	NDS*
Cu	Si	Si	14,27	0,0009			Sp1<Sp2
Fe	Si	No			0,0000	0,0000	Sp1<Sp2
Hg	Si	No			0,0000	0,0000	Sp1<Sp2
Mn	Si	Si	164,76	0,0000			Sp1<Sp2
Ni	Si	Si	3345,04	0,0000			Sp1<Sp2
Pb	Si	Si	0,72	0,4032			NDS*
Zn	No	Si			0,0000	0,0000	Sp1<Sp2

\*NDS= No hay diferencias significativas.  
Sp1= *A. compressa*, Sp2= *A. fistularis*

**Apéndice 12.** Prueba de contraste entre las esponjas *A. fistularis* y *N. erecta* de la localidad 1 (Borracho) de la región Píritu-P.N. Mochima

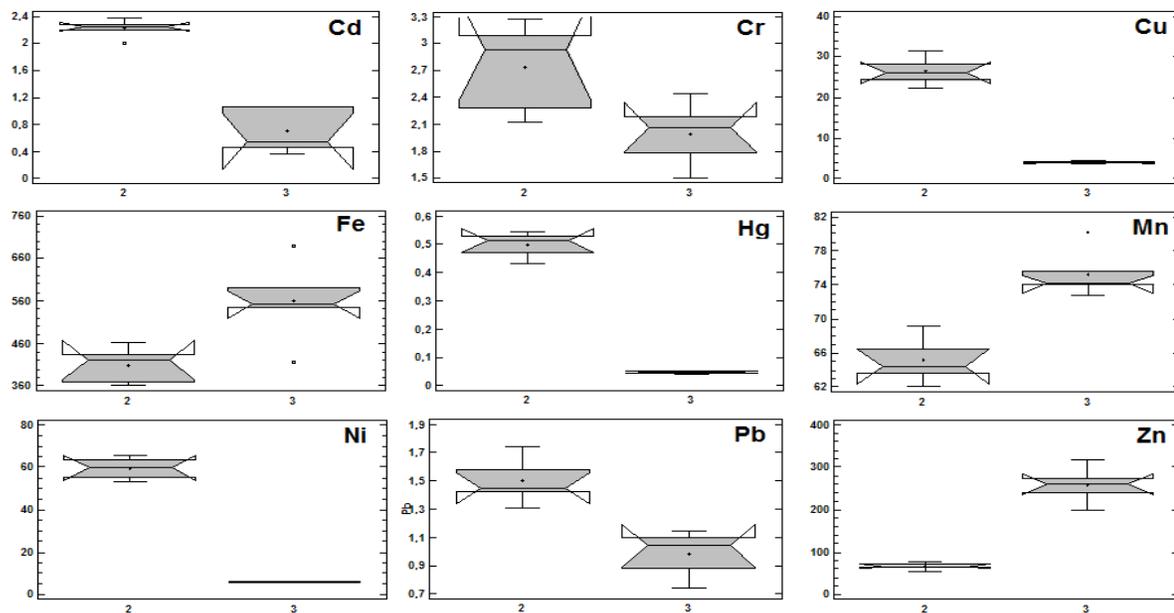
Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	89,20	0,0000			Sp3<Sp2
Cr	Si	Si	7,06	0,0289			Sp3<Sp2
Cu	Si	No			0,0090	0,0015	Sp3<Sp2
Fe	Si	Si	9,59	0,0147			Sp3<Sp2
Hg	Si	No			0,0090	0,0015	Sp3<Sp2
Mn	Si	Si	32,70	0,0004			Sp2<Sp3
Ni	Si	No			0,0090	0,0015	Sp3<Sp2
Pb	Si	Si	24,21	0,0012			Sp3<Sp2
Zn	Si	Si	89,20	0,0000			Sp2<Sp3

Sp2=*A. fistularis*, Sp3= *N. erecta*

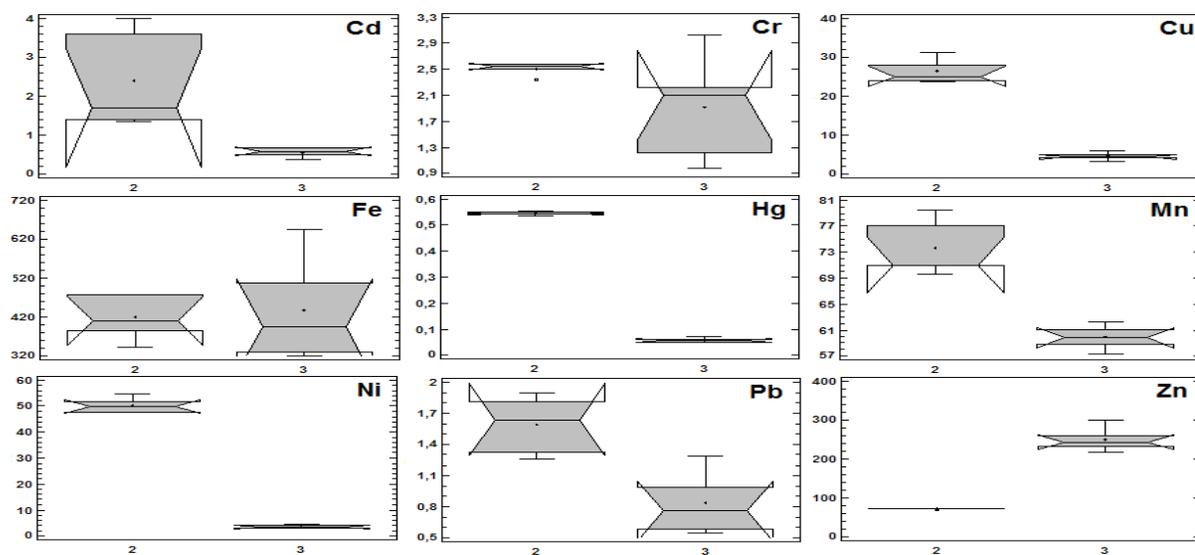
**Apéndice 13.** Prueba de contraste entre las esponjas *A. fistularis* y *N. erecta* de la localidad 2 (Chimana) de la región Píritu-P.N. Mochima

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	10,25	0,0000			Sp3<Sp2
Cr	Si	No			0,1161	0,0577	NDS*
Cu	Si	Si	210,16	0,0000			Sp3<Sp2
Fe	Si	Si	0,10	0,7591			NDS*
Hg	Si	Si	10267,1	0,0000			Sp3<Sp2
Mn	Si	Si	41,24	0,0002			Sp2<Sp3
Ni	Si	Si	1111,07	0,0000			Sp3<Sp2
Pb	Si	Si	15,88	0,0040			Sp3<Sp2
Zn	Si	Si	156,43	0,0000			Sp2<Sp3

\*NDS= No hay diferencias significativas  
Sp2=*A. fistularis*, Sp3= *N. erecta*



**Apéndice 14.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 1 (Borracho) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= *A. fistularis* (n=5) y 3= *N. erecta* (n=5)



**Apéndice 15.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 2 (Chimana) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= *A. fistularis* (n=5) y 3= *N. erecta* (n=5)

**Apéndice 16.** Prueba de contraste entre las esponjas *A. fistularis* y *N. erecta* en la localidad 3 (Cautaro) de la región Píritu-P.N. Mochima

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	696,09	0,0000			Sp3<Sp2
Cr	Si	Si	1,89	0,2070			NDS*
Cu	Si	Si	77,71	0,0000			Sp3<Sp2
Fe	Si	Si	4,59	0,0644			NDS*
Hg	Si	Si	1257,66	0,0000			Sp3<Sp2
Mn	Si	Si	167,17	0,0000			Sp3<Sp2
Ni	Si	Si	480,54	0,0000			Sp3<Sp2
Pb	Si	No			0,6004	0,1967	NDS*
Zn	Si	Si	1032,88	0,0000			Sp2<Sp3

\*NDS= No hay diferencias significativas  
Sp2=*A. fistularis*, Sp3= *N. erecta*

**Apéndice 17.** Prueba de contraste entre las esponjas *A. fistularis* y *N. erecta* en la localidad 4 (Garrapata) de la región Píritu-P.N. Mochima

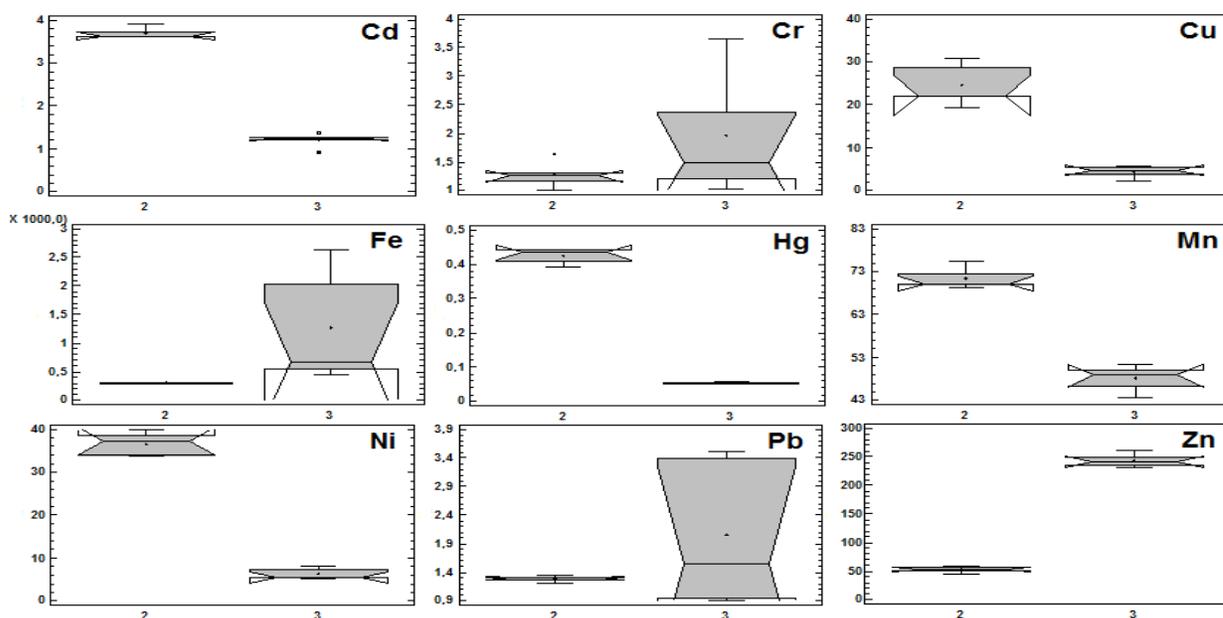
Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	1,72	0,2265			NDS*
Cr	Si	Si	1,26	0,2937			NDS*
Cu	Si	Si	283,34	0,0000			Sp3<Sp2
Fe	Si	Si	584,38	0,0000			Sp3<Sp2
Hg	Si	No			0,0088	0,0015	Sp3<Sp2
Mn	Si	Si	432,56	0,0000			Sp3<Sp2
Ni	Si	Si	207,18	0,0000			Sp3<Sp2
Pb	Si	Si	9,43	0,0153			Sp3<Sp2
Zn	Si	No			0,0090	0,0015	Sp2<Sp3

\*NDS= No hay diferencias significativas  
Sp2=*A. fistularis*, Sp3= *N. erecta*

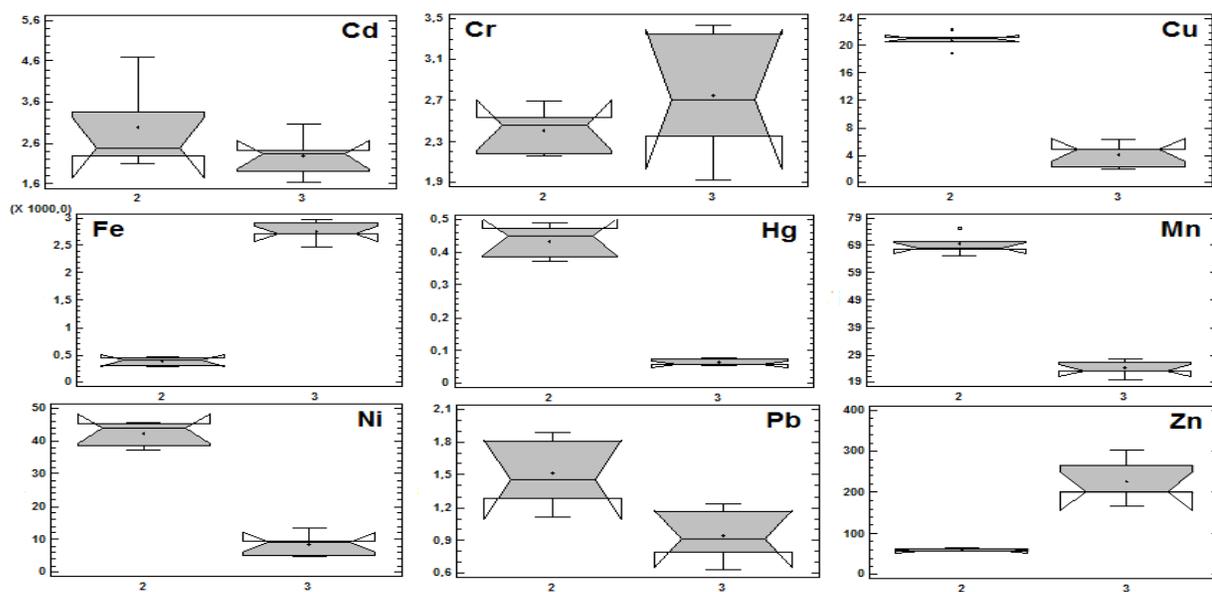
**Apéndice 18.** Prueba de contraste entre las esponjas *A. fistularis* y *N. erecta* en la localidad 5 (Isletas Sureste) de la región Píritu-P.N. Mochima

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	561,67	0,0000			Sp3<Sp2
Cr	Si	Si	0,40	0,5458			NDS*
Cu	Si	No			0,0090	0,0015	Sp3<Sp2
Fe	Si	Si	0,16	0,6988			NDS*
Hg	Si	Si	118,93	0,0000			Sp3<Sp2
Mn	Si	Si	769,83	0,0000			Sp3<Sp2
Ni	Si	No			0,0082	0,0015	Sp3<Sp2
Pb	Si	Si	1,60	0,2410			NDS*
Zn	Si	Si	2259,55	0,0000			Sp2<Sp3

\*NDS= No hay diferencias significativas  
Sp2= *A. fistularis*, Sp3= *N. erecta*



**Apéndice 19.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 3 (Cautaro) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= *A. fistularis* (n=5) y 3= *N. erecta* (n=5)



**Apéndice 20.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 4 (Garrapata) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= *A. fistularis* (n=5) y 3= *N. erecta* (n=5)

**Apéndice 21.** Prueba de contraste entre las esponjas *A. fistularis* y *N. erecta* en la localidad 6 (Isletas Norte) de la región Píritu-P.N. Mochima

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	0,40	0,5464			NDS*
Cr	Si	Si	11,18	0,0102			Sp2<Sp3
Cu	Si	Si	205,93	0,0000			Sp3<Sp2
Fe	Si	Si	1,49	0,2573			NDS*
Hg	Si	Si	193,90	0,0000			Sp3<Sp2
Mn	Si	Si	237,63	0,0000			Sp3<Sp2
Ni	Si	No			0,0090	0,0015	Sp3<Sp2
Pb	Si	Si	0,38	0,5551			NDS*
Zn	Si	Si	863,59	0,0000			Sp2<Sp3

\*NDS= No hay diferencias significativas  
Sp2=*A. fistularis*, Sp3= *N. erecta*

**Apéndice 22.** Prueba de contraste de la esponja *A. fistularis* entre la región de Isla de Aves y región Píritu-P.N. Mochima.

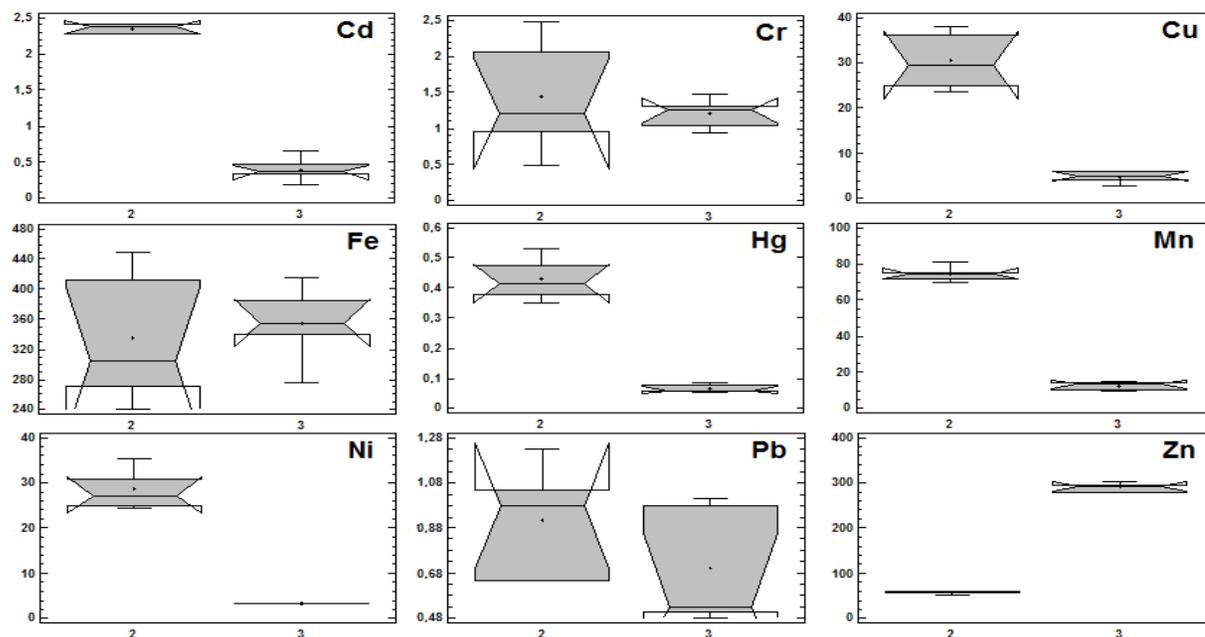
Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	No			0,0000	0,0005	Reg2<Reg1
Cr	Si	Si	0,49	0,4860			NDS*
Cu	No	Si			0,0017	0,0005	Reg2<Reg1
Fe	Si	No			0,0000	0,0000	Reg1<Reg2
Hg	Si	Si	167,57	0,0000			Reg2<Reg1
Mn	Si	Si	72,12	0,0000			Reg1<Reg2
Ni	No	No			0,0000	0,0000	Reg2<Reg1
Pb	No	No			0,0000	0,0000	Reg2<Reg1
Zn	No	No			0,0000	0,0000	Reg1<Reg2

\*NDS= No hay diferencias significativas  
Reg1=Isla de Aves, Reg2=Píritu – P.N. Mochima

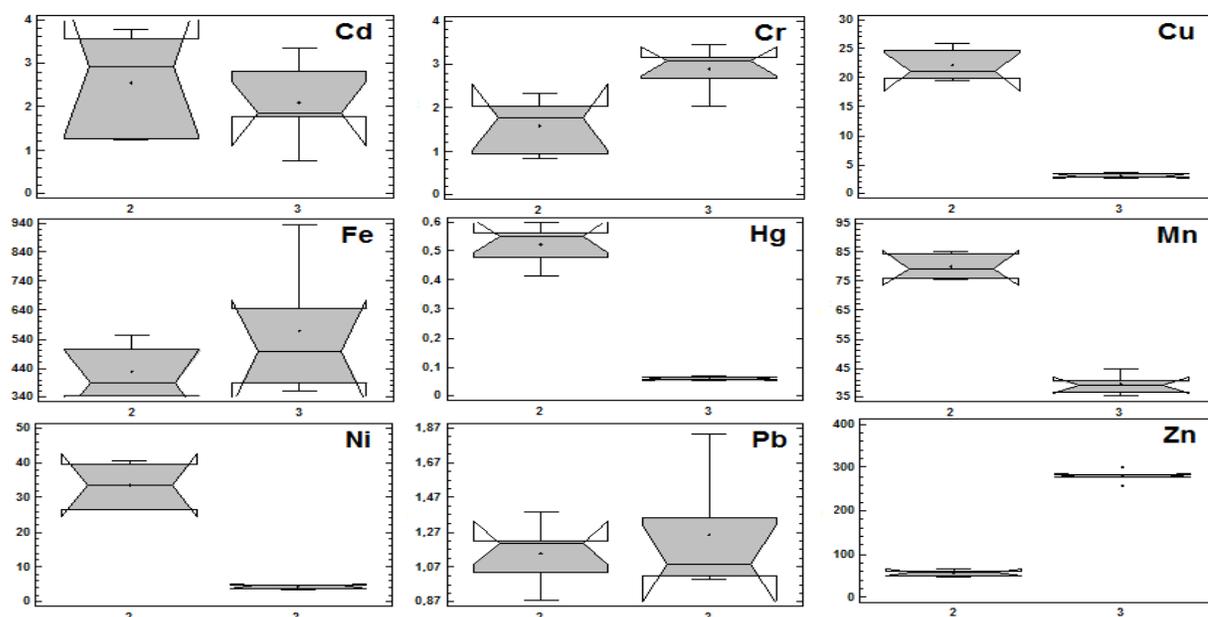
**Apéndice 23.** Prueba de contraste de la esponja *A. compressa* entre las localidades A (n=10) y B (n=16) de la región Isla de Aves

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	16,79	0,0010			LocA<LocB
Cr	Si	Si	6,35	0,0236			LocA<LocB
Cu	Si	Si	70,98	0,0000			LocA<LocB
Fe	Si	Si	3,28	0,0902			NDS*
Hg	Si	Si	3,88	0,0675			NDS*
Mn	Si	No			0,0017	0,0011	LocA<LocB
Ni	Si	Si	13,09	0,0025			LocA<LocB
Pb	Si	Si	20,11	0,0004			LocA<LocB
Zn	Si	Si	2,39	0,1430			NDS*

\*NDS = No hay diferencias significativas



**Apéndice 24.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 5 (Isletas Sureste) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= *A. fistularis* (n=5) y 3= *N. erecta* (n=5)



**Apéndice 25.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas en la localidad 6 (Isletas Norte) de la región Píritu-P.N. Mochima. Especies: 2= *A. fistularis* (n=5) y 3= *N. erecta* (n=5)

**Apéndice 26.** Prueba de contraste de la esponja *A fistularis* entre las localidades B (n=16) y C (n=4) de la región de Isla de Aves

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	3,33	0,0847			NDS*
Cr	No	No			0,1562	0,1775	NDS*
Cu	Si	Si	0,07	0,7875			NDS*
Fe	Si	Si	0,75	0,3996			NDS*
Hg	Si	Si	2,78	0,1129			NDS*
Mn	Si	Si	3,79	0,0674			NDS*
Ni	Si	No			1,0000	1,0000	NDS*
Pb	Si	Si	1,01	0,3280			NDS*
Zn	No	Si			0,2307	0,1967	NDS*

\*NDS = No hay diferencias significativas

**Apéndice 27.** Prueba de contraste de la esponja *A fistularis* entre las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comp. Loc.		
							Min	Int.	Max
Cd	Si	Si	2,09	0,1005			1	5,2,6	4,3
Cr	Si	No			0,0022	0,0041		3,5,6	4,2,1
Cu	Si	Si	3,56	0,0151				4,6,3	2,1,5
Fe	Si	Si	2,26	0,0804			3,5,4	1,2	6
Hg	Si	Si	5,39	0,0019				3,5,4	1,6,2
Mn	Si	Si	9,09	0,0001			1,4	3,2,5	6
Ni	Si	Si	30,55	0,0000			5,6	3,4,2	1
Pb	Si	Si	6,24	0,0008			5,6	3,1,4	2
Zn	Si	Si	8,76	0,0001			3	6,5,4	1,2

Localidad: 1=Borracho, 2=Chimana, 3=Cautaro, 4=Garrapata, 5=Isletas Sureste, 6=Isletas Norte

**Apéndice 28.** Prueba de contraste Rápido de Tukey para Cr en *A. fistularis* entre localidades de la región Píritu-P.N. Mochima

Localidad	1	2	3	4	5	6
1		0,228	1,468	0,334	1,302	1,142
2			1,239	0,106	1,074	0,914
3				1,134	0,166	0,326
4					0,968	0,808
5						0,160
6						

(HSD=0,97)

**Apéndice 29.** Prueba de contraste de la esponja *N. erecta* entre las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación		
							Min	Int.	Max
Cd	Si	No			0,0003	0,0021	5,1,2		3,6,4
Cr	Si	Si	4,16	0,0073			5,2,3,1		4,6
Cu	Si	Si	1,09	0,3906			6	4,1,3,2	5
Fe	Si	Si	22,72	0,0000			5,2,1	6,3	4
Hg	Si	Si	3,26	0,0220			1,3	2,6,4,5	
Mn	Si	Si	317,74	0,0000			5	4,6,3,2	1
Ni	Si	No			0,0002	0,0000	5	2,6	3,1,4
Pb	Si	No			0,0604	0,1013	5	2	4,1,6,3
Zn	Si	Si	2,53	0,0567			4,3	2,1	6,5

Localidad: 1=Borracho, 2=Chimana, 3=Cautaro, 4=Garrapata, 5=Isletas Sureste, 6=Isletas Norte

**Apéndice 30.** Prueba de contraste Rápido de Tukey para Cd en *N. erecta* entre localidades de la región Píritu-P.N. Mochima

Localidad	1	2	3	4	5	6
1		0,146	0,494	1,572	0,304	1,398
2			0,640	1,718	0,158	1,544
3				1,078	0,798	0,904
4					1,876	0,174
5						1,702
6						

(HSD=0,97)

**Apéndice 31.** Prueba de contraste Rápido de Tukey para Ni en *N. erecta* entre localidades de la región Píritu-P.N. Mochima.

Localidad	1	2	3	4	5	6
1		2,536	0,196	2,336	2,93	1,800
2			2,732	4,872	0,394	0,736
3				2,140	3,126	1,996
4					5,266	4,136
5						1,130
6						

(HSD=3,01)

**Apéndice 32.** Prueba de contraste Rápido de Tukey para Pb en *N. erecta* entre localidades de la región Píritu-P.N. Mochima

Localidad	1	2	3	4	5	6
1		0,146	1,084	0,036	0,278	0,278
2			1,230	0,110	0,132	0,424
3				1,120	1,362	0,806
4					0,242	0,314
5						0,556
6						

(HSD=1,145)

**Apéndice 33.** Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para toda la data

Componente	Autovalor	Porcentaje de Varianza (%)
1	3,84	38,34
2	1,63	16,31
3	1,50	15,02
4	0,99	9,87
5	0,74	7,37
6	0,43	4,36
7	0,41	4,11
8	0,23	2,26
9	0,21	2,08
10	0,03	0,28

**Apéndice 34.** Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de sedimentos (Fracción total)

Componente	Autovalor	Porcentaje de Varianza (%)
1	4,57	45,73
2	2,61	26,09
3	0,99	9,93
4	0,70	7,01
5	0,44	4,40
6	0,25	2,51
7	0,20	1,98
8	0,12	1,22
9	0,09	0,93
10	0,02	0,20

**Apéndice 35.** Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para algas

Componente	Autovalor	Porcentaje de Varianza (%)
1	3,88	38,79
2	2,04	20,39
3	1,57	15,71
4	1,28	12,78
5	0,59	5,89
6	0,50	5,01
7	0,09	0,86
8	0,03	0,34
9	0,02	0,17
10	0,01	0,07

**Apéndice 36.** Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para toda la data de esponjas

Componente	Autovalor	Porcentaje de Varianza (%)
1	4,50	45,01
2	1,83	18,32
3	1,35	13,54
4	0,64	6,36
5	0,54	5,43
6	0,40	4,00
7	0,36	3,61
8	0,27	2,67
9	0,08	0,80
10	0,03	0,26

**Apéndice 37.** Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de la especie de esponja *A. fistularis*

Componente	Autovalor	Porcentaje de Varianza (%)
1	5,54	55,40
2	1,28	12,83
3	0,99	9,88
4	0,64	6,37
5	0,60	6,02
6	0,45	4,53
7	0,17	1,67
8	0,15	1,45
9	0,13	1,28
10	0,06	0,57

**Apéndice 38.** Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de la especie de esponja *A. fistularis* en las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima

Componente	Autovalor	Porcentaje de Varianza (%)
1	4,08	40,83
2	1,51	15,10
3	1,49	14,87
4	1,00	10,05
5	0,66	6,61
6	0,43	4,35
7	0,35	3,48
8	0,28	2,79
9	0,14	1,38
10	0,05	0,55

**Apéndice 39.** Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de la especie de esponja *A. fistularis* en las localidades de la región de Isla de Aves

Componente	Autovalor	Porcentaje de Varianza (%)
1	2,56	25,60
2	2,22	22,22
3	1,33	13,30
4	1,07	10,74
5	1,01	10,11
6	0,72	7,24
7	0,39	3,93
8	0,33	3,27
9	0,23	2,29
10	0,13	1,30

**Apéndice 40.** Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de la especie de esponja *A. compressa* en las localidades de la región de Isla de Aves

Componente	Autovalor	Porcentaje de Varianza (%)
1	4,78	47,84
2	1,91	19,06
3	1,30	13,04
4	0,76	7,63
5	0,45	4,52
6	0,34	3,39
7	0,23	2,33
8	0,11	1,08
9	0,09	0,92
10	0,02	0,20

**Apéndice 41.** Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de la especie de esponja *N. erecta* en las localidades de la región Píritu-P.N. Mochima

<b>Componente</b>	<b>Autovalor</b>	<b>Porcentaje de Varianza (%)</b>
1	2,71	27,11
2	2,45	24,46
3	1,37	13,70
4	1,13	11,29
5	0,81	8,13
6	0,72	7,16
7	0,31	3,08
8	0,26	2,63
9	0,18	1,84
10	0,06	0,60