

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA**



**“METALES TRAZA EN ESPONJAS, MACROALGAS Y SEDIMENTOS DE ISLA DE  
AVES, P.N.A. LOS ROQUES Y P.N. MORROCOY, VENEZUELA”**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. Omerlin  
Figueroa, para optar al título de  
Licenciada en Química.

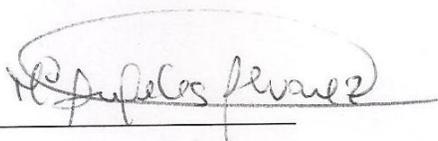
Caracas, Julio, 2018

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:

**“METALES TRAZA EN ESPONJAS, MACROALGAS Y SEDIMENTOS DE ISLA DE AVES, P.N.A. LOS ROQUES Y P.N. MORROCOY, VENEZUELA”**

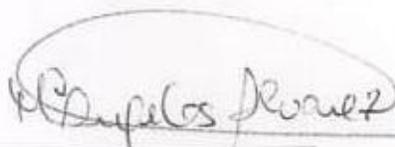
Que presenta la Br. Omerlin E. Figueroa G., para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2016 y 2017, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, 20 de Julio del 2018



Prof. María A. Álvarez  
(Tutora)

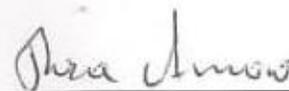
Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "Metales traza en esponjas, macroalgas y sedimentos de Isla de Aves, P.N.A. Los Roques y P.N. Morrocoy, Venezuela", presentado por la Br. Omerlin E. Figueroa G., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Prof. María A. Álvarez  
(Tutora)



Prof. Ismael Hernández  
(Jurado)



Prof. Rosa Amaro  
(Jurado)

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios, el primer responsable de este logro.

A mis padres, por su amor, educación, paciencia, constancia y apoyo incondicional en todo momento, Gracias.

A mi tutora, María de Los Ángeles Álvarez, de quien aprendí mucho más que Química, por creer y confiar en mí, por apoyarme durante este último año de la carrera y permitirme ser parte de este trabajo, Gracias.

A gran parte de mi familia, por el apoyo y por estar en los días buenos como en los no tan buenos. Familias García Linares, Méndez Pinto, Salas Pinto y Valentin Cleer; Dalia Figueroa, Maribel Cleer, Natalia y Natayllet Pinto, Gracias.

A mi amiga Xinyan Huang, con quien inicié este recorrido y que desde la distancia siempre me ha apoyado, por sus palabras de aliento y ánimo, Gracias.

A mi pequeño pero muy buen grupo de amigos ucevistas, con los que solía reunirme a estudiar, con los que celebré cada nota aprobada, con quienes me reía de los errores cometidos y, por supuesto, con los que sufrí los laboratorios más fuertes de la carrera. Gabriela Salgado, Mariani Gutiérrez, Naudi Linares, Norielys Herrera, Gracias. Además, están aquellos con los que compartí gran parte de mi tiempo como tesista y con los que era buena cualquier excusa para realizar un compartir. Lisbeth Rodrigues, Yendry Martínez, Zuleima Alzualde, Ángel Villalobos, Jaime Herrera, Jhorbelys Silva, Mayra Delgado, Jhakelyn Pérez, Ámbar González. Gracias.

## RESUMEN

En este trabajo se estudió la aplicabilidad del empleo de varias especies de esponjas y algas como biomonitores, y de sedimentos marinos para realizar el monitoreo del estado ambiental de tres regiones del país, de acuerdo al contenido de los elementos Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn. En la región Isla de Aves y P.N.A. Los Roques se evaluaron las especies sésiles de esponjas *A. compressa*, *A. fistularis* y *N. erecta*; y en la región P.N. Morrocoy se evaluó la especie de esponja *A. viridis*. En la región Isla de Aves se evaluó adicionalmente la especie sésil de alga *D. ciliolata*. En las tres regiones se evaluaron muestras de sedimentos marinos. En total se analizaron 68 muestras de esponjas, 8 muestras de algas y 5 de sedimentos.

Las muestras de algas y esponjas fueron liofilizadas, pulverizadas y posteriormente llevadas a solución mediante digestión total ácida asistida en un digestor de microondas. Los sedimentos fueron tamizados en seco y fueron llevados a solución mediante digestión total ácida asistida por un digestor de microondas, y, adicionalmente, se aplicó la primera etapa de extracción secuencial del procedimiento BCR-modificado para determinar la fracción biodisponible de los elementos. El análisis químico fue realizado mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (ET AAS) para la determinación simultánea de Cd, Cr, Cu, Ni y Pb; espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV- AFS) para la determinación de Hg; y espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) para la determinación de Fe, Mn y Zn.

En las muestras de sedimentos, la concentración total de los elementos presentó el siguiente orden: Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > Cd > Hg, obteniéndose los valores más elevados de Cd y Cu en la región Isla de Aves; Cr, Fe, Ni y Pb en la región P.N. Morrocoy; mientras que la región P.N.A. Los Roques se presentaron las concentraciones menores de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn. En las tres regiones, la

concentración total de todos los elementos en los sedimentos se encontró por debajo de los valores reportados por Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961) para rocas carbonáticas sedimentarias y sedimentos carbonáticos de mar profundo, a excepción del Cd y Cu en la región Isla de Aves, donde resultaron mayores a las reportadas por estos autores, que fue atribuido a una anomalía litogeoquímica posiblemente relacionada con la actividad volcánica de la zona, y las de Fe y Mn resultaron muy inferiores lo cual podría tratarse de concentraciones naturales de la zona. Ambas observaciones concuerdan con los resultados de Guaura, G. (2016) y Rotundo, F. (2018). En la región P.N. Morrocoy, las concentraciones obtenidas para todos los elementos fueron menores, entre 2 y 10 veces para Cr, Cu, Ni, Pb y Zn; entre 10 y 20 veces para Hg y más de 200 veces para el Cd, que las señaladas por García, E., et al. (2008) y (2011).

En la fracción <210  $\mu\text{m}$  se determinó el enriquecimiento con Fe, Hg, Mn, Pb y Zn en la región Isla de Aves; de Cu, Fe, Hg, Mn y Zn en la región P.N.A. Los Roques; y de todos los elementos, excepto Ni, en la región P.N. Morrocoy, lo que indicaría un efecto antrópico a considerar. Los valores del factor de enriquecimiento (FE) e índice de geoacumulación (*I<sub>geo</sub>*) calculados en las tres regiones reflejan ausencia de enriquecimiento y de contaminación, respectivamente. Los resultados de biodisponibilidad confirmaron la naturaleza carbonática de los sedimentos de las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques donde el porcentaje de biodisponibilidad del Fe y Mn fue casi del 100%, y excluyendo estos elementos, el código de riesgo ambiental (RAC) muestra que las tres regiones presentan riesgo muy alto y medio con Hg, Ni, Pb y Zn, aunque el posible efecto del riesgo sería mayor en la región con mayor concentración de estos elementos, el P.N. Morrocoy.

En la región Isla de Aves, la especie de alga *D. ciliolata* presentó concentraciones de Hg, Ni, Pb, Mn y Zn por encima o dentro del intervalo reportado en regiones internacionales consideradas prístinas, como La Antártida (Farías, S., et al. 2002 y Vodopivec, C., et al. 2004), y el Océano Atlántico (Wallestein, F., et al. 2009), y

dentro de los intervalos reportados por Guaura, G. (2016) y Rotundo, F. (2018) en Isla de Aves para especies diferentes a *D. ciliolata*.

En las muestras de esponjas, la concentración total de los elementos presentó el siguiente orden: Fe > Mn > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd > Cr > Hg, obteniéndose los valores mayores de Cd en la región Isla de Aves y de Cr, Fe y Pb en la región P.N. Morrocoy; regiones donde además, los sedimentos presentaron las mayores concentraciones para dichos elementos. En las tres regiones, las concentraciones obtenidas para casi todos los elementos resultaron dentro del intervalo reportado por Negri, A., et al. (2006) para la Antártida y Pan, K., et al. (2011) para el Mar Rojo. En las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques, las esponjas también presentaron concentraciones dentro de los intervalos reportados por estudios locales para la mayoría de los elementos, y en la región Isla de Aves, el contenido metálico en las especies *A. compressa* y *A. fistularis* no varió apreciablemente en el período 2013-2015, ya que las concentraciones de la mayoría de los elementos fueron menores o se encuentran dentro del intervalo señalado por Guaura, G. (2016) y Rotundo, F. (2018).

En cuanto a las especies, *A. fistularis* presentó las concentraciones más elevadas de Cd, Cu, Hg y Ni; mientras que *A. viridis* presentó las concentraciones mayores de Cr, Fe y Pb. El análisis de PCA aplicado a las muestras de esponjas mostró una clara separación de las muestras por región y localidad, agrupándose de acuerdo al contenido de metales en cada especie, presentando de manera cualitativa los contrastes. Los resultados del estudio de contraste entre regiones empleando las especies *A. compressa* y *A. fistularis* coincidieron, a pesar de corresponder a diferentes familias, y mostraron que las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques presentan exposición comparable a Cr y Pb; y diferencias para el resto de los elementos, presentándose la mayor exposición de Cd, Cu y Ni, en la región Isla de Aves, y de Hg, Mn y Zn en la región P.N.A. Los Roques. Estos resultados también muestran que en la región Isla de Aves la concentración en la biota guarda relación directa con la concentración en los sedimentos, mientras que en la región P.N.A. Los Roques se

obtienen en la biota concentraciones superiores a las obtenidas en Isla de Aves, para elementos cuya concentración en los sedimentos es menor o comparable. Los resultados del contraste entre estas dos regiones obtenidos con *N. erecta* difirieron de los obtenidos con *A. compressa*, aunque pertenecen a la misma familia.

El índice de bioacumulación (BAF) mostró valores muy bajos para los elementos esenciales Fe y Mn y trazas esenciales y/o tóxicos como Cu, Cr, Pb y Zn, y elevados para los tóxicos Cd, Hg y Ni, lo cual es una expresión de la selectividad de las especies biomonitoras consideradas. De acuerdo a los resultados y como era de esperar, el valor del BAF aumentó con la concentración en la especie, pero, para una misma especie con concentraciones comparables de un elemento, los valores de BAF difirieron entre regiones debido a la concentración de exposición. Considerando todas las especies, los valores del BAF disminuyen con el aumento de la concentración de exposición para algunos elementos, particularmente Mn, Zn y Pb, mientras que para otros elementos aumentan o no presentan tendencia clara, lo cual concuerda con lo obtenido por McGeer, J., et al. (2003) evidenciando que los valores de BAF no pueden ser empleados como criterio de riesgo.

Sin embargo, los valores de BAF pueden ser empleados para determinar la selectividad y capacidad de bioacumulación entre las especies dentro de una misma región y/o localidad con el mismo nivel de exposición. Los resultados mostraron que la especie *A. fistularis* seguida por la especie *N. erecta*, presentan selectividad para bioacumular Cd, Hg y Ni; la especie *A. compressa* y *A. viridis* que pertenecen a la misma familia y género, pueden acumular Cd y Hg. La especie de alga *D. ciliolata* puede acumular Zn, pero con baja capacidad. Ninguna de las especies analizadas presentó selectividad para bioacumular Cr, Fe, Mn o Pb. Estos resultados son consistentes con los reportados por Rotundo, F. (2018).

Estos resultados muestran las limitaciones que presenta el uso de los criterios del FE, Igeo y BAF para establecer el riesgo ambiental, siendo más idóneos el criterio

del RAC y el empleo de especies biomonitoras como indicadores del estado ambiental. En el caso del empleo de especies biomonitoras debe emplearse una misma especie para realizar los estudios de contraste, y preferiblemente, más de una, puesto que la concentración en la especie depende de su selectividad y capacidad de bioacumulación. De esta manera, sólo se pudo realizar el contraste entre las regiones P.N.A. Los Roques e Isla de Aves, presentándose niveles comparables de Cr y Pb en ambas regiones, en la primera región un mayor nivel de exposición a Hg, Mn y Zn, y en la segunda de Ni, puesto que los niveles de Cu y Cd tienen origen litogeoquímico. En la región P.N. Morrocoy, aunque no se analizó la misma especie biomonitora, es de esperar un mayor nivel de exposición que en las otras regiones, dadas las concentraciones más elevadas de Cr, Fe, Ni y Pb obtenidas en sus sedimentos y una fracción biodisponible comparable o mayor, respecto a las otras regiones.

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

Palabras claves: Bioindicadores, metales pesados, cadmio, esponjas, algas.

## ÍNDICE GENERAL

I. Introducción.....	1
II. Revisión bibliográfica. ....	4
2.1 Contaminación.....	4
2.2 Influencia de las actividades humanas.....	8
2.3 Contaminación por metales pesados.....	12
2.4 Contaminación de los sedimentos.....	13
2.5 Bioindicadores y biomonitores.....	18
2.6 Esponjas marinas.....	24
2.6.1 Metales pesados en esponjas.....	27
2.7 Algas.....	28
2.7.1 Metales pesados en algas.....	29
2.8 Contaminación en la costa de Venezuela.....	30
2.9 Información geológica y geoquímica de las zonas de estudio.....	38
2.9.1 Isla de Aves.....	38
2.9.2 Parque Nacional Archipiélago Los Roques.....	43
2.9.3 Parque Nacional Morrocoy.....	46
III. Objetivos	
3.1 Objetivo general.....	50
3.2 Objetivos específicos.....	50
IV. Parte experimental	
4.1 Equipos.....	51
4.2 Reactivos.....	52

4.3 Metodología.....	53
4.3.1 Muestreo.....	53
4.3.2 Tratamiento de muestras.....	56
4.3.3 Análisis químico.....	59
4.3.4 Técnica cuantitativa de análisis del contenido metálico.....	62
4.3.5 Estudio ambiental de las muestras.....	63
4.4 Lugar de trabajo.....	64
V. Resultados y discusión.....	65
5.1 Figuras de mérito de las metodologías analíticas empleadas.....	65
5.2 Análisis de las muestras.....	66
5.3 Estudios de contraste.....	94
5.4 Factor de Bioacumulación (BAF).....	100
VI. Conclusiones.....	109
VII. Referencias bibliográficas.....	113
VIII. Apéndices.....	123

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación del grado de contaminación de los sedimentos de acuerdo al Factor de Enriquecimiento.....	15
<b>Tabla 2.</b> Clasificación del grado de contaminación de los sedimentos de acuerdo al Índice de Geoacumulación.....	16
<b>Tabla 3.</b> Valores para el Código de Evaluación de Riesgo (RAC).....	16
<b>Tabla 4.</b> Contenido de elementos inorgánicos en sedimentos marinos.....	17
<b>Tabla 5.</b> Criterios para la evaluación de calidad de los sedimentos marinos.....	18
<b>Tabla 6.</b> Criterios para la evaluación de la calidad de los sedimentos marinos establecidos por el Environment Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du (2007).....	18
<b>Tabla 7.</b> Contenido natural de metales pesados en esponjas y lagas marinas.....	31
<b>Tabla 8.</b> Concentración de metales en sedimentos marinos de Venezuela.....	33
<b>Tabla 9.</b> Concentración de metales pesados en biota marina venezolana.....	36
<b>Tabla 10.</b> Composición química de los sedimentos de Isla de Aves.....	43
<b>Tabla 11.</b> Muestreo en las regiones Isla de Aves, P.N.A. Los Roques y P.N. Morrocoy.....	55
<b>Tabla 12.</b> Programa del digestor de microondas para la digestión total de esponjas.....	57
<b>Tabla 13.</b> Programa del digestor de microondas para la digestión total de algas.....	57
<b>Tabla 14.</b> Programa del digestor de microondas para la disolución total de los sedimentos.....	58
<b>Tabla 15.</b> Programa de temperatura para la determinación simultánea de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb por ET AAS.....	61
<b>Tabla 16.</b> Factores de dilución aplicados a las muestras para la determinación de Cd, Cr, Cu, Ni y Pb mediante ET AAS.....	62

<b>Tabla 17.</b> Intervalos de concentración empleados para el análisis químico.....	63
<b>Tabla 18.</b> Figuras de mérito de las metodologías de análisis empleadas.....	65
<b>Tabla 19.</b> Concentración de metales en cada tipo de muestra.....	67
<b>Tabla 20.</b> Composición granulométrica de las muestras de sedimentos.....	70
<b>Tabla 21.</b> Concentración de metales determinada en los sedimentos y valores Reportados.....	72
<b>Tabla 22.</b> Concentración de metales en los sedimentos y sus fracciones Granulométricas.....	73
<b>Tabla 23.</b> Concentración biodisponible de metales en los sedimentos y sus Fracciones granulométricas.....	81
<b>Tabla 24.</b> Código de Evaluación de Riesgo (RAC) obtenido en los sedimentos Totales.....	82
<b>Tabla 25.</b> Movilidad de los elementos y riesgo de los sedimentos.....	83
<b>Tabla 26.</b> Concentración de metales determinada en algas de Isla de Aves y Valores reportados.....	85
<b>Tabla 27.</b> Concentración de metales determinada en esponjas y valores Reportados.....	87
<b>Tabla 28.</b> Concentración de metales determinada en esponjas.....	89
<b>Tabla 29.</b> Factor de Bioacumulación (BAF) en algas y esponjas.....	103

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Sistema de canales de las esponjas.....	26
<b>Figura 2.</b> Regiones de muestreo.....	54
<b>Figura 3.</b> Localidades de muestreo en Isla de Aves.....	54
<b>Figura 4.</b> Localidades de muestreo en el P.N.A. Los Roques.....	54
<b>Figura 5.</b> Localidades de muestreo en el P.N. Morrocoy.....	54
<b>Figura 6.</b> Esquema para la disolución total de las muestras de algas y esponjas.....	56
<b>Figura 7.</b> Esquema para la digestión total de las muestras de sedimentos marinos.....	58
<b>Figura 8.</b> Etapa 1 del esquema de extracción secuencial BCR – modificado de metales pesados en muestras de sedimentos.....	59
<b>Figura 9.</b> Esquema de la oxidación previa a la determinación de Hg total por CV-AFS.....	61
<b>Figura 10.</b> Concentración de los elementos por muestra.....	68
<b>Figura 11.</b> Biplot de los componentes principales para todas las muestras.....	69
<b>Figura 12.</b> Composición granulométrica de los sedimentos.....	70
<b>Figura 13.</b> Distribución porcentual de los metales por fracción granulométrica y Localidad.....	74
<b>Figura 14.</b> Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de los elementos en Los sedimentos de las tres regiones.....	75
<b>Figura 15.</b> Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas.....	88
<b>Figura 16.</b> Diagrama de cajas y bigotes para las especies de esponjas.....	92
<b>Figura 17.</b> Biplots de los componentes principales para las especies de esponjas.....	93
<b>Figura 18.</b> Diagrama de cajas y bigotes para las especies <i>A. compressa</i> y <i>A. fistularis</i> .....	96

<b>Figura 19.</b> Diagrama de cajas y bigotes para la especie <i>N. erecta</i> .....	97
<b>Figura 20.</b> Diagrama de cajas y bigotes para la especie <i>A. viridis</i> .....	98
<b>Figura 21.</b> Diagrama de cajas y bigotes para las especies <i>A. compressa</i> y <i>D. ciliolata</i> .....	99
<b>Figura 22.</b> Biplots de los componentes principales para <i>D. ciliolata</i> en la región Isla de Aves.....	101
<b>Figura 23.</b> Relación entre el BAF y la concentración en las especies de esponjas.....	104
<b>Figura 24.</b> Gráficos de dispersión de la concentración en las especies y el BAF para especies comunes de biota entre regiones.....	106
<b>Figura 25.</b> Gráficos de dispersión de la concentración en las especies y el BAF para todas especies de biota.....	107

## ÍNDICE DE APÉNDICES

<b>Apéndice 1.</b> Figuras de mérito de las metodologías empleadas asociadas a la sensibilidad.....	123
<b>Apéndice 2.</b> Coeficientes de variación.....	125
<b>Apéndice 3.</b> Ecuaciones de la recta.....	125
<b>Apéndice 4.</b> Muestras descartadas por presentar datos considerados anómalos.....	126
<b>Apéndice 5.</b> Concentración de metales en muestras de Isla de Aves.....	126
<b>Apéndice 6.</b> Concentración de metales en muestras del P.N.A. Los Roques.....	128
<b>Apéndice 7.</b> Concentración de metales en muestras del P.N. Morrocoy.....	129
<b>Apéndice 8.</b> Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data completa (algas, esponjas y sedimentos).....	131
<b>Apéndice 9.</b> Peso de los componentes en el análisis de componentes principales (PCA) para la data completa (algas, esponjas y sedimentos).....	131
<b>Apéndice 10.</b> Factor de Enriquecimiento (FE) para los sedimentos.....	132
<b>Apéndice 11.</b> Factor de Enriquecimiento (FE) normalizado con Fe.....	132
<b>Apéndice 12.</b> Índice de Geoacumulación ( <i>I<sub>geo</sub></i> ) para los sedimentos.....	133
<b>Apéndice 13.</b> Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de esponjas.....	133
<b>Apéndice 14.</b> Peso de los componentes en el análisis de componentes principales (PCA) para la data de esponjas.....	134
<b>Apéndice 15.</b> Pruebas de contraste para las cocentraciones en las esponjas A. compressa entre las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques.....	134
<b>Apéndice 16.</b> Pruebas de contraste para las cocentraciones en las esponjas A. fistularis entre las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques.....	135

<b>Apéndice 17.</b> Pruebas de contraste para las cocentraciones en las esponjas <i>N. erecta</i> entre las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques.....	135
<b>Apéndice 18.</b> Pruebas de contraste entre localidades para las concentraciones en las esponjas <i>A. viridis</i> , de la región P.N. Morrocoy.....	136
<b>Apéndice 19.</b> Pruebas de contraste entre localidades para las concentraciones en las esponjas <i>A. compressa</i> de la región Isla de Aves.....	136
<b>Apéndice 20.</b> Pruebas de contraste entre localidades para las concentraciones en el alga <i>D. ciliolata</i> de la región Isla de Aves.....	137
<b>Apéndice 21.</b> Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de algas.....	137
<b>Apéndice 20.</b> Pesos de los componentes en el análisis de componentes principales (PCA) para la data de algas.....	137

## I. INTRODUCCIÓN

A pesar de que históricamente, los productos químicos han sido uno de los contaminantes de mayor preocupación en cuanto a los efectos adversos que tienen sobre el medio ambiente marino, la industria química se ha ido globalizando cada vez más (GESAMP, 2001) y la contaminación por metales pesados sigue siendo un problema ambiental tanto en países desarrollados como en los que se encuentran en vías de desarrollo (Pazi, I. 2011).

Una alta proporción de la población mundial, cerca de los dos tercios, habita en zonas costeras. Sin embargo, la presión demográfica, los patrones de consumo y la creciente demanda de espacio y recursos – aunado a un pobre desempeño económico y el empobrecimiento de gran parte de la población mundial – han ido socavando el uso sostenible de océanos, zonas costeras y sus recursos. (GESAMP, 2001).

La contaminación química constituye una de las más extensas y frecuentemente irreversible consecuencias del impacto humano sobre las zonas costeras provocando, entre otras cosas, aumento en la destrucción del hábitat y alteración de los ecosistemas (GESAMP, 2001). El turismo representa otra fuente de contaminación para los ecosistemas marino costeros (GESAMP, 2001).

Entre las principales fuentes de contaminación que afectan la Región del Gran Caribe se encuentran las aguas residuales, la extracción mineral y de hidrocarburos, el uso de pesticidas en la agricultura, el transporte y residuos provenientes del sector industrial (Fernández, A. et al. 2007).

La costa venezolana alberga diversas fuentes de contaminación industrial de tipo químico: El Complejo Petroquímico El Tablazo en el estado Zulia; El Complejo Refinador de Amuay en el estado Falcón; La Refinería El Palito, El Complejo Petroquímico Morón y Puerto Cabello en el Estado Carabobo; El Complejo

Petroquímico José Antonio Anzoátegui en el estado Anzoátegui, entre otros. Además, todas estas zonas mencionadas reciben gran afluencia de turistas durante todo el año.

La contaminación de los ecosistemas acuáticos es generalmente reflejada por las altas concentraciones de metales pesados en los sedimentos (Rodríguez, E., et al. 2012), pues, éstos funcionan como un lugar de almacenamiento a largo plazo para los metales y sirven como una potencial fuente de contaminación para los organismos marinos (Mohammed, A., et al. 2012), quienes, también suelen albergar en sus cuerpos, los contaminantes presentes en el medio acuático y, ante esta situación, se convierten en bioindicadores.

El principal uso que se les ha dado a los indicadores biológicos ha sido la detección de sustancias contaminantes, ya sean metales pesados, materia orgánica, nutrientes (eutroficación) o elementos tóxicos como hidrocarburos, pesticidas, ácidos, bases y gases, con miras a establecer la calidad del agua. Además, también se puede determinar saturación de oxígeno, condiciones de pH, condiciones de anoxia, turbulencia del agua, fenómenos de sedimentación, etc. (Pinilla, G. 2000).

Por esta razón, los sedimentos, algas, esponjas, peces, crustáceos, etc., constituyen elementos importantes de analizar a la hora de evaluar la calidad del medio ambiente. Sin embargo, el empleo de bioindicadores en diversos países está enfocado no sólo para medir la salud del ecosistema acuático, sino también para determinar el impacto potencial al ámbito humano, especialmente el económico (De la Lanza, G. et al., 2000).

La evaluación constante de los ambientes marinos proporciona información valiosa sobre la contaminación de aguas, suelos y atmósfera, y es útil para la aplicación de medidas correctivas, con la finalidad de preservar el medio ambiente. En este trabajo se evaluará el contenido de contaminantes, específicamente metales pesados en algas, esponjas y sedimentos marinos de tres localidades marinas venezolanas: Isla de Aves,

P.N.A. Los Roques y P.N. Morrocoy, los resultados se compararán con los resultados obtenidos en estudios previos.

Este trabajo forma parte del proyecto UCV-CDCH-PG-03-8825-2013.

## II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Contaminación

La contaminación es definida como el cambio perjudicial en las características tanto físicas como químicas y biológicas del aire, la tierra o el agua. Como consecuencia, puede afectar nocivamente la vida humana, malgastar y deteriorar los recursos naturales no renovables (De la Orden, E. 2007).

La contaminación puede tener su origen en acciones de la naturaleza, por lo que se hablaría de contaminación natural, y puede ser también una consecuencia de las actividades del hombre, lo que sería una contaminación artificial (Hernández, D. 1990), o antropogénica.

Un contaminante se puede definir como un recurso fuera de lugar. Sin embargo, un constituyente del medio ambiente puede ser causante de contaminación si se encuentra en concentraciones anormales, producto de actividades antropogénicas (GESAMP, 2001).

De acuerdo al tipo de contaminante, Albert, L. (1997), clasifica la contaminación como biológica, física y química. Entre los contaminantes biológicos se encuentra, por ejemplo, diversas especies de *Salmonella* cuando están en los alimentos. Ejemplos de contaminantes físicos son el ruido, las radiaciones y el calor. Algunos contaminantes químicos son los clorofluorocarbonos (CFC) en la estratósfera, o los detergentes en los cuerpos acuáticos.

Los contaminantes químicos pueden ser naturales, como las aflatoxinas, el dióxido de carbono o los metales pesados, y sintéticos, como los detergentes y la mayoría de los plaguicidas (Albert, L. 1997).

Entre los contaminantes químicos de origen natural están aquellos que se encuentran en un sustrato, como el agua o el aire, por arriba de su concentración natural, como puede ocurrir, por ejemplo, con el plomo y otros metales pesados y sólo entonces se pueden considerar como contaminantes; o bien, aquellos que no deben encontrarse en un medio y, por lo tanto, en cualquier concentración en que se encuentren en ellos se consideran como contaminantes; tal es el caso de las aflatoxinas cuando están presentes en los alimentos (Albert, L. 1997).

Los contaminantes químicos sintéticos han sido generados por el hombre y, por lo tanto, no existen de manera natural, por lo que también se les llama xenobióticos. La presencia de cualquier contaminante sintético, en cualquier medio y en cualquier cantidad, se considera nociva porque la concentración basal de estas sustancias es cero y, no existen mecanismos naturales para degradarlas (Albert, L. 1997).

El plomo es un ejemplo de una sustancia natural cuya concentración en el aire aumenta como resultado de las actividades del hombre, por lo que, como contaminante, se considera de origen antropogénico (Albert, L. 1997).

Los contaminantes de origen natural, a su vez, se clasifican en orgánicos, por ejemplo las toxinas naturales, como las micotoxinas, e inorgánicos, como el asbesto, el plomo y los polvos (Albert, L. 1997).

La contaminación química de origen natural, por lo general, está limitada en el tiempo y en el espacio, ya que suele estar asociada con circunstancias específicas. Debido a que, en este caso, los contaminantes son naturales, con facilidad se integran a los ciclos biogeoquímicos del lugar y se dispersan o se degradan. Esto significa que, en general, este tipo de contaminación no causa problemas a largo plazo ni en sitios muy distantes de su origen (Albert, L. 1997).

En contraste con lo anterior, la contaminación química de origen antropogénico puede ocurrir por la entrada al ambiente de sustancias naturales en cantidades que

rebasan la capacidad de los mecanismos naturales de degradación, o bien, por la entrada de sustancias xenobióticas, para las que estos mecanismos no existen (Albert, L. 1997).

Cuando un contaminante químico entra al ambiente, su comportamiento en él dependerá, en primer lugar, de su naturaleza química, de sus características fisicoquímicas, de su cantidad y, de la frecuencia de las emisiones. Además, también influirán los factores característicos del ambiente de que se trate, entre ellos está la temperatura, el pH, la humedad, la luz, el calor, la naturaleza de los organismos presentes en el medio y, las interacciones de éstos con la sustancia (Albert, L. 1997).

De estos factores, el más importante es la naturaleza química del contaminante, pues, de ella dependen sus características fisicoquímicas y, de éstas, sus persistencia, movilidad ambiental y, finalmente, su capacidad de interactuar con los organismos vivos (Albert, L. 1997).

Sin embargo, la contaminación por productos químicos es uno de los factores más efectivos en la destrucción de los componentes de la biósfera (Kabata-Pendias, A. 2010). Dentro de este grupo, los metales, en especial los metales pesados, son de vital importancia debido a que no son biodegradables y, por lo tanto, tienden a acumularse e involucrarse en los ciclos naturales e incluso en la cadena trófica.

Los elementos traza procedentes de fuentes antropogénicas entran al ambiente y siguen un ciclo biogeoquímico normal. Su comportamiento en cada ecosistema particular es muy complejo y, por lo tanto, se han estudiado por separado en el aire, agua, suelo y biota (Kabata-Pendias, A. 2010).

Los metales traza potencialmente más peligrosos y que representan un gran riesgo para la salud ambiental son: Ag, As, Au, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V, W y Zn (Kabata-Pendias, A. 2010).

Además, de acuerdo al recurso natural afectado, la contaminación puede ser atmosférica, del agua o del suelo.

### **Contaminación del aire**

La contaminación del aire, conocida también como contaminación atmosférica, se refiere a la presencia en el aire, de impurezas en concentraciones suficientemente elevadas, como para producir efectos adversos sobre la salud, seguridad y bienestar (Hernández, D. 1990).

La atmósfera absorbe constantemente una diversidad de sustancias en estado gaseoso, líquido y sólido provenientes tanto de fuentes naturales como de actividades antropogénicas. Éstas pueden transportarse a través del aire, dispersarse e interactuar entre ellas y con otros materiales tanto física como químicamente. La sedimentación gravitacional es el mecanismo principal por medio del cual, las partículas son eliminadas finalmente del aire. Eventualmente, pueden ser absorbidos por un cuerpo de agua como el mar, o alcanzar un receptor como el hombre (Hernández, D. 1990).

### **Contaminación del agua**

La contaminación del agua consiste en la alteración de su composición (propiedades físicas, químicas y biológicas) debido a la descarga de sustancias líquidas, gaseosas o sólidas de manera que resulte menos apta para cualquiera o todas las funciones y propósitos para los que sería apropiada en su estado natural. (Hernández, D. 1990).

Aunque la contaminación puede ser accidental, frecuentemente se debe a la evacuación sin control de aguas residuales y otros desechos líquidos procedentes del uso doméstico del agua, desechos industriales, efluentes agrícolas, drenajes de

sistemas de riego, aguas de escorrentía urbana y la aplicación deliberada de productos químicos al suelo para aumentar el rendimiento de los cultivos (Hernández, D. 1990).

El desagüe de las industrias es quizás el agente más grave pues, aún las plantas de tratamiento más avanzadas, técnicamente hablando, son incapaces de remover, transformar o destruir los compuestos orgánicos sintéticos generados por los procesos industriales (De la Orden, E. 2007).

### **Contaminación del suelo**

Fenómenos naturales como la actividad volcánica, por ejemplo, pueden ser causas importantes de contaminación en el suelo, sin embargo, las causas más frecuentes se deben a las actividades antropogénicas (De la Orden, E. 2007).

La contaminación de los suelos ocurre principalmente en regiones industriales y asentamientos donde las fuentes de metales traza más importantes corresponden a fábricas, vehículos a motor y desechos municipales. Además de las fuentes aéreas, los fertilizantes, pesticidas y todos los materiales derivados de las aguas residuales añaden elementos traza al suelo. Estos metales acumulados son reducidos lentamente ya sea mediante lixiviación, absorción de las plantas y/o erosión (Kabata-Pendias, A. 2010). De esta manera, pueden llegar hasta el agua superficial o subterránea, la cadena trófica y por último, al hombre (Hernández, D. 1990).

## **2.2 Influencia de las actividades humanas**

Los residuos generados en las actividades realizadas por el ser humano organizado en sociedad constituyen elementos de contaminación. Estos contaminantes pueden ser no degradables, o que lo hacen muy lentamente, ó biodegradables. Los primeros, no sólo se acumulan sino que suelen ser magnificados biológicamente a

medida que circulan a través de los ciclos biogeoquímicos y de las cadenas de alimentos. Por su parte, los contaminantes biodegradables, se descomponen rápida y naturalmente (De la Orden, E., 2007).

Durante las últimas épocas, tanto las actividades industriales como urbanas han contribuido al incremento de la contaminación del ambiente marino por metales pesados, incidiendo directamente sobre los ecosistemas costeros (Pazi, I. 2011).

Por otra parte, la contaminación del medio ambiente marino costero, debida a las descargas de aguas residuales, conduce a la incidencia de enfermedades e infecciones humanas, infecciones relacionadas con el baño y/o natación y el consumo de productos del mar como por ejemplo, el cólera y la tifoidea. El incidente ocurrido en la bahía de Minamata, al sur de Japón, donde perecieron animales y seres humanos envenenados a causa de la exposición a mariscos contaminados con mercurio, es una de las demostraciones más llamativas del efecto de los contaminantes antropogénicos sobre la salud humana (GESAMP, 2001).

Las zonas más cercanas a las actividades antropogénicas son las que, generalmente, presentan concentraciones más elevadas de metales, sin embargo, zonas remotas también se ven impactadas (Fernández, A. et al. 2007).

### **Contaminación derivada de las actividades industriales.**

El consumo energético y mineral por el hombre es la causa principal de la contaminación de elementos traza en la biósfera (Kabata-Pendias, A. 2010).

Las cantidades de la mayoría de los metales traza provenientes de las actividades antropogénicas depositados sobre la superficie de la Tierra son frecuentemente más grandes que las deposiciones de fuentes naturales. Los procesos de combustión son las fuentes más importantes de algunos metales, particularmente, la

generación de energía, fundición, incineración y el motor de combustión (Kabata-Pendias, A. 2010).

La actividad industrial produce impurezas minerales y orgánicas que contaminan el agua tanto química como biológicamente. Dependiendo del tipo de industria, los desagües industriales presentan gran variabilidad en su contenido. Por lo tanto, se les puede clasificar de la siguiente manera (De la Orden, E. 2007):

- ✓ Desagües con impurezas minerales: contienen elementos tóxicos importantes como plomo, zinc, cadmio, níquel, cromo y mercurio, atribuidos a la industria metalúrgica, electroquímica, electrónica, galvanoplastia, etc., que causan contaminación química.
- ✓ Desagües con impurezas orgánicas: producen contaminación biológica que es atribuida a la industria lechera, textil, azucarera, de carne, etc.
- ✓ Desagües con impurezas minerales y orgánicas: produce contaminación tanto química como biológica y se le atribuye a la industria papelera, curtiembres, etc.

Los metales pesados constituyen uno de los contaminantes provenientes de descargas industriales, aguas subterráneas de operaciones mineras, procesamiento de metales y vertederos (GESAMP, 2001).

Por otra parte, la actividad petrolera se desarrolla a través de una serie de etapas cuyas acciones y procesos pueden tener un impacto sobre el ambiente físico y biológico presente en esta área, además de un impacto socio-económico. Entre estas etapas tenemos: la exploración (sísmica, perforación exploratoria y construcción de bases en tierra); el desarrollo (construcción y ensamblado, actividades de perforación, tendido de tuberías, construcción y operación de facilidades de almacenamiento costa afuera) y producción (tránsito de embarcaciones, operación de tuberías, transporte aéreo, operaciones en unidades costa afuera y operación en facilidades de almacenamiento); exploración y desmantelamiento (desinstalación de las facilidades

una vez finalizadas las operaciones petroleras) de las estructuras propias de esta actividad económica, las cuales no sólo afectan el ambiente natural circundante, sino el desarrollo de actividades humanas relacionadas, directa o indirectamente, con esta actividad y que a su vez repercutirán sobre el medio (Martín, A. 2007).

La composición química de los desechos de perforación contienen, normalmente, cantidades considerables de una variada gama de contaminantes tóxicos como aluminio, antimonio, arsénico, bario, cadmio, cromo, cobre, plomo, magnesio, mercurio, níquel, zinc, benceno, naftalina, fenantreno y otros hidrocarburos, así como niveles tóxicos de sodio y cloruros (Martín, A. 2007).

Los metales pesados y algunos hidrocarburos contenidos en los lodos o ripios de perforación tienden a acumularse biológicamente a través de las cadenas alimenticias pudiendo afectar a seres humanos, aves acuáticas y otros animales, a causa de su concentración en las fuentes alimenticias. Además de los diversos impactos sobre la vida animal y vegetal, se conoce que el arsénico, cadmio, cromo, plomo, benceno y otros hidrocarburos aromáticos tienen efectos cancerígenos (Martín, A. 2007).

Las actividades agrícolas generan cantidades considerables de residuos contaminantes. Entre éstos se encuentran los desechos animales, material de erosión, nutrientes vegetales, sales inorgánicas y minerales, productos de la irrigación, herbicidas y plaguicidas.

## **Turismo**

La basura compuesta en gran parte por desechos plásticos como polietileno y polipropileno que no se degradan fácilmente, se ha convertido en un problema de contaminación cada vez más grave, siendo el turismo una de sus principales fuentes. Ésta tiende a acumularse en playas y aguas poco profundas afectando la fauna marina, particularmente tortugas, mamíferos y aves (GESAMP, 2001).

### 2.3 Contaminación por metales pesados

Los metales pesados son elementos químicos inorgánicos sólidos a temperatura ambiente (excepto el mercurio), conductores de calor y electricidad, insolubles en agua, más duros y pesados que el resto de los metales y suficientemente inertes como para que se encuentren en la naturaleza en su estado libre (Hernández, D. 1990).

Metales como el plomo, mercurio, hierro y cadmio son considerados como serios contaminantes ambientales debido a su alta toxicidad, tendencia a ser incorporados en la cadena alimenticia y su persistencia en el ambiente. Ellos pueden existir en el ambiente como especies disueltas, iones libres, física o químicamente adsorbidos sobre sedimentos o bioacumulados en organismos (Mohammed, A., et al. 2012).

Los elementos traza provenientes de fuentes antropogénicas son ampliamente distribuidos en la atmósfera. Su deposición, tanto secos como húmedos, contribuye a la contaminación a nivel mundial de todos los compartimientos ambientales (Kabata-Pendias, A. 2010).

Los metales presentes en la atmósfera, a excepción del mercurio, ya sea por fuentes antropogénicas o naturales, se asocian mediante absorción con partículas inorgánicas y orgánicas, principalmente las de un diámetro entre 0,01 y 100  $\mu\text{m}$ . Las partículas con diámetros mayores tienden a precipitar rápidamente cerca de la fuente de descarga pero, las partículas con diámetros más pequeños que 10  $\mu\text{m}$  y de baja densidad, pueden permanecer en el aire durante días e incluso meses, y pueden ser transportadas a regiones distantes (Kabata-Pendias, A. 2010). Por esta razón, sustancias volátiles como el mercurio y el plomo pueden contaminar el medio ambiente marino por deposición atmosférica. De hecho, a nivel mundial, estos últimos son los metales pesados que causan mayor preocupación debido a su elevada toxicidad (GESAMP, 2001). Sin embargo, es importante resaltar que la deposición atmosférica contribuye a la contaminación de todos los otros componentes de la biósfera (e.g., aguas, suelos, y vegetación) (Kabata-Pendias, A. 2010).

La concentración de sedimentos suspendidos en los mares es el principal factor que determina el mecanismo de transporte de estos elementos en los cuerpos de agua. En las zonas estuarinas y deltaicas, donde la concentración de sedimentos suspendidos es relativamente alta, una proporción importante de los metales pesados es depositada en el fondo, y otra parte es movilizadada hacia el mar abierto. En este caso, estos elementos químicos podrán ser tomados por organismos, sorbidos sobre partículas, soterrados con los sedimentos o intercambiados con el agua (Martín, A. 2007).

## **2.4 Contaminación de los sedimentos**

Los suelos contienen elementos traza de varios orígenes. Los de origen litogénico son aquellos elementos directamente heredados de la litósfera. Los de origen pedogénico son aquellos elementos que, aunque son de origen litogénico, su concentración y distribución en las capas y partículas del suelo han cambiado debido a procesos pedogénicos. Los de origen antropogénico son aquellos elementos que han sido depositados en el suelo como resultado directo o indirecto de las actividades del hombre (Kabata-Pendias, A. 2010).

Los elementos traza presentes en aguas naturales, tanto en el suelo como en la superficie, provienen de procesos naturales como el desgaste químico de las rocas y lixiviación de los suelos y, de actividades antropogénicas como extracción de carbón y minerales, fabricación y aguas residuales (Kabata-Pendias, A. 2010).

En el agua, los metales traza no permanecen en su forma soluble por mucho tiempo. Principalmente, se encuentran como suspensiones coloidales o fijados a sustancias orgánicas y minerales. Sin embargo, la persistencia de los contaminantes en el suelo es mucho más larga que en otro compartimiento de la biósfera, y su contaminación, especialmente por metales traza, parece ser casi permanente. Por lo tanto, la concentración en sedimentos del fondo es, con frecuencia, un indicador

adecuado de la contaminación del agua por estos elementos (Kabata-Pendias, A. 2010).

El nivel de contaminación por metales en los sedimentos se determina, generalmente, mediante los siguientes índices:

- ✓ El Factor de Enriquecimiento ( $FE = C_M/C_R$ , donde  $C_M$  y  $C_R$  representan la concentración del metal en la muestra analizada y la de la línea base, respectivamente). Si su valor es menor a 1, el elemento presenta un comportamiento natural pero, si por el contrario, supera la unidad, la concentración del elemento se encuentra por encima de los valores estimados como base (Sutherland, R. 2000). Este mismo autor, estableció cinco grados de contaminación en los sedimentos en base al índice del Factor de Enriquecimiento que se muestran en la Tabla 1. Por otra parte, diversos autores definen este índice como Factor de Enriquecimiento normalizado, que se basa la estandarización de la concentración de un elemento de prueba contra uno de referencia, identificándose las concentraciones anormales del elemento ( $FE = (C_n/C_m)_{muestra}/(C_n/C_m)_{referencia}$ , donde el metal de referencia puede ser Fe, Al o Ti). De acuerdo a Zhang, J. y Liu, C. (2002), los valores de FE normalizado entre 0,5 y 1,5 indican que el metal proviene de un proceso natural, mientras que valores mayores que 1,5 sugieren que la fuente es antrópica. Por su parte, Lawson, D. y Winchester, J. (1979), establecen que si el valor del FE normalizado se encuentra entre 1 y 10, el elemento tiene su origen en la roca madre; entre 10 y 500, existe un enriquecimiento moderado e indica otra fuente de enriquecimiento adicional a la roca madre; >500 representa un enriquecimiento alto e indica la existencia de una grave contaminación antrópica.
- ✓ El Índice de Geoacumulación se define como:  $I_{geo} = \log_2(C_n/1,5 B_n)$  donde  $C_n$  es la concentración determinada del metal n en la fracción de sedimento,  $B_n$  es el valor de concentración base de ese elemento, y la constante 1,5 es un factor de

corrección de las fluctuaciones naturales de una determinada sustancia en el medio ambiente y pequeñas influencias antrópicas (Loska, K. 2004). De acuerdo al Índice de Geoacumulación, se establecen siete grados de contaminación en los sedimentos (Muller, G. 1981), cuya clasificación se muestra en la Tabla 2.

Los índices FE e  $I_{geo}$  se determinan empleando los valores de la concentración total de los metales. Sin embargo, se ha demostrado que el riesgo ambiental está relacionado directamente con la fracción disponible del elemento. Esta fracción es determinada mediante la aplicación de procedimientos de extracción secuencial, entre los que se encuentra el propuesto en el programa Estándar, Medidas y Pruebas de la Unión Europea (SMT, conocida anteriormente como BCR), por la Agencia de Ambiente de la Comunidad Europea.

**Tabla 1.** Clasificación del grado de contaminación de los sedimentos de acuerdo al Factor de Enriquecimiento (Sutherland, R. 2000)

Valor de FE	Grado de contaminación
< 2	Deficiencia de enriquecimiento
2 - 5	Enriquecimiento moderado
5 - 20	Enriquecimiento significativo
20 - 40	Enriquecimiento muy alto
> 40	Enriquecimiento extremadamente alto

El procedimiento de extracción secuencial consta de tres pasos:

- 1) Extracción de metales en estado iónico e intercambiable y asociados a carbonatos;
- 2) Extracción de metales asociados a óxidos de hierro y manganeso;
- 3) Extracción de metales asociados a sulfatos y compuestos organometálicos.

Al finalizar el protocolo, hay un residuo que puede o no, ser analizado, y que está compuesto por metales enlazados a material litogénico (Rauret, G. et al., 1999).

**Tabla 2.** Clasificación del grado de contaminación de los sedimentos de acuerdo al Índice de Geoacumulación (Muller, G. 1981)

Valor de $I_{geo}$	Grado de contaminación
< 0	No contaminado
0 - 1	De no contaminado a moderadamente contaminado
1 - 2	Moderadamente contaminado
2 - 3	De moderado a fuertemente contaminado
3 - 4	Fuertemente contaminado
4 - 5	De fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
> 5	Extremadamente contaminado

Para evaluar los riesgos ambientales de algunos metales se emplea el Código de Evaluación de Riesgo (RAC), el cual clasifica el riesgo ambiental que puede representar un sedimento de acuerdo al porcentaje del elemento que se encuentra como intercambiable o carbonato (Perin, G. et al., 1985), tal como se muestra en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Valores para el Código de Evaluación de Riesgo (RAC), (Perin, G. et al., 1985)

Riesgo	Metal en la fracción de carbonatos e intercambiables (%)
Ninguno	< 1
Bajo	1 – 10
Medio	11 – 30
Alto	31 – 50
Muy alto	>50

A nivel internacional, con la finalidad de proteger a las personas y al medio ambiente, diversos organismos se han encargado de evaluar el contenido natural de metales en los sedimentos y establecer criterios para su calidad. Entre éstos se encuentran la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) (Administración Oceánica y Atmosférica Nacional) del Departamento de Comercio de Estados Unidos, que se encarga de regular y sostener las pesquerías marinas y sus ecosistemas, proteger especies marinas en peligro, proteger y restaurar hábitats y ecosistemas, conservar santuarios marinos y otros lugares protegidos, responder a emergencias ambientales y ayudar en la recuperación de desastres; la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos), quien trabaja en función de garantizar, entre otras cosas, la calidad del aire, suelo y agua; y la Environment Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du (ECMDIP) (Medio Ambiente de Canadá y el Ministerio de Desarrollo Sostenible, Medio Ambiente y Parques), organismo encargado de contribuir al desarrollo sostenible de Québec desempeñando un papel clave en la lucha contra el cambio climático, la protección del medio ambiente y la conservación de la biodiversidad en beneficio de los ciudadanos.

Las Tablas 4, 5 y 6 muestran los valores establecidos como criterio de calidad de los sedimentos por NOAA, EPA y ECMDIP respectivamente.

**Tabla 4.** Contenido de elementos inorgánicos en sedimentos marinos (NOAA, 2008)

Elemento	TEL	ERL	PEL	ERM
Cd	0,68	1,2	4,21	9,6
Cr	52,3	81	160	370
Cu	18,7	34	108	270
Hg	0,13	0,15	0,70	0,71
Ni	15,9	20,9	42,8	51,6
Pb	30,24	46,7	112	218
Zn	124	150	271	410

Concentraciones expresadas en mg Kg<sup>-1</sup>

TEL: nivel de efecto umbral; ERL: nivel de efecto bajo

PEL: nivel de efecto probable; ERM: nivel de efecto medio

**Tabla 5.** Criterios para la evaluación de calidad de los sedimentos marinos (EPA, 2013)

Elemento	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
(mg Kg <sup>-1</sup> )	0,6	36	28	19	37	98

**Tabla 6.** Criterios para la evaluación de la calidad de los sedimentos marinos establecidos por el Environment Canadá and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du (2007), (Medio Ambiente de Canadá y el Ministerio de Desarrollo Sostenible, Medio Ambiente y Parques)

Elemento	REL	TEL	OEL	PEL	FEL
<b>Cd</b>	0,32	0,67	2,1	4,2	7,2
<b>Cr</b>	30	52	96	160	290
<b>Cu</b>	11	19	42	110	230
<b>Hg</b>	0,051	0,13	0,29	0,70	1,4
<b>Ni</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Pb</b>	18	30	54	110	180
<b>Zn</b>	70	120	180	270	430

Concentraciones expresadas en mg Kg<sup>-1</sup>

REL: nivel de efecto inusual; TEL: nivel de efecto umbral; OEL: nivel de efecto ocasional; PEL: nivel de efecto probable; FEL: nivel de efecto frecuentes

ND: no determinado

## 2.5 Bioindicadores y biomonitores

Un contaminante o cualquier situación que perturbe las condiciones iniciales de un sistema acuático provocará una serie de cambios en los organismos, cuya magnitud dependerá del tiempo que dure la perturbación, su intensidad y su naturaleza. La acción puede ser directa (ingestión o impregnación) o indirecta (cambios en el medio). De cualquier forma, todo organismo es indicador de las condiciones del medio en el cual se desarrolla, ya que su existencia en un espacio y momento determinados responde a su capacidad de adaptarse a los distintos factores ambientales (Pinilla, G. 2000).

Los indicadores biológicos son organismos o comunidades de organismos que responden fisiológica o conductualmente a un amplio espectro de sustancias o concentraciones tóxicas, sean éstas de origen orgánico o inorgánico, natural o de influencia humana (Peña, E., et al. 2005). Son pues, sensibles a los cambios ambientales y reaccionan ante ellos como si fueran estímulos específicos. Los estímulos absorbidos provocan respuestas en los bioindicadores que dan información tanto acerca de los cambios ocurridos como, en ocasiones, del nivel de intensidad del cambio ambiental (Capó, M. 2007).

La capacidad de respuesta de los bioindicadores depende de muchos factores, entre ellos se encuentran (Capó, M. 2007):

- ✓ La composición genética del organismo puede favorecer o no su adaptación a los cambios, y por tanto, la manifestación de respuestas, fácil y rápidamente visibles.
- ✓ Su estado de desarrollo, pues hay etapas en el ciclo vital que son más influyentes; por ejemplo, los individuos juveniles suelen ser más sensibles, mientras que los adultos suelen ser más resistentes.
- ✓ Las propias condiciones ambientales, porque los estímulos pueden ser infinitamente variados y sus efectos no siempre son aditivos, sino que puede haber sinergismos o efectos potenciadores de unas condiciones frente a otras.

Los bioindicadores pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios (Capó, M. 2007):

1. El más sencillo consiste en atender al grado de sensibilidad que muestran frente a los estímulos ambientales; así, se puede diferenciar especies muy sensibles, sensibles, poco sensibles y resistentes.

2. Otro criterio que puede utilizarse es la forma de respuesta a los estímulos; según ese criterio se puede hablar de:
- ✓ Detectores: Bioindicadores que viven naturalmente en un área y que, simplemente, muestran respuestas tales como cambios de vitalidad, mortalidad, capacidad reproductora, abundancia, etc., ante los cambios ambientales que se produzcan en su entorno. Por ejemplo, los musgos epífitos que viven en las ciudades se vuelven estériles o se atenúa mucho su capacidad reproductora por causa de la contaminación atmosférica.
  - ✓ Explotadores: Bioindicadores cuya presencia indica la probabilidad elevada de que exista una perturbación. Con frecuencia son organismos que, de forma más o menos repentina, se hacen muy abundantes en un lugar, casi siempre debido a la falta de competidores, que han sido previamente eliminados por la perturbación. Por ejemplo, la abundancia de ciertas cianobacterias indica que las aguas están eutrofizadas; la abundancia de ortigas indica que hay acúmulos de materiales ricos en nitratos en ese lugar.
  - ✓ Centinelas: Bioindicadores sensibles o muy sensibles, que se introducen artificialmente en un medio y funcionan como alarmas, porque detectan rápidamente los cambios. Se utilizan fundamentalmente para detectar contaminantes.
  - ✓ Acumuladores: Bioindicadores que por lo general son resistentes a ciertos compuestos al ser capaces de absorberlos y acumularlos en cantidades medibles. Por ejemplo, ciertos briofitos acumulan metales pesados en cantidades apreciables; el raigrás es resistente a los metales pesados.
  - ✓ Organismos test o bioensayo: Bioindicadores que se utilizan en el laboratorio a modo de reactivos para detectar la presencia y/o la

concentración de contaminantes. Son siempre bioindicadores sensibles tanto plantas como bacterias y, en algunos casos, ratas y ratones. Además de ser usados para detectar contaminantes y su concentración, también suelen utilizarse para establecer listas de contaminantes según su toxicidad.

3. Por otra parte, atendiendo al criterio de poder cuantificar las respuestas, los bioindicadores pueden ser:

- ✓ Bioindicadores en sentido estricto: Son aquellos que con su presencia o ausencia y abundancia, indican los efectos de un factor ambiental de forma cualitativa; pueden ser tanto positivos, por su presencia y/o abundancia, como negativos, por su ausencia. Como ejemplo de bioindicadores positivos se pueden citar aquellas plantas que sólo viven en lugares donde hay ciertos metales como Pb, Cu o Au, ya que con su presencia indicarán la presencia de esos metales en el sustrato. Como ejemplo típico de bioindicadores negativos podemos recordar a los líquenes, que por ser muy sensibles a los contaminantes de la atmósfera urbana suelen desaparecer de las ciudades.
- ✓ Biomonitores: Son especies que indican la presencia de contaminantes o perturbaciones no sólo de forma cualitativa, sino también de forma cuantitativa, porque sus reacciones son de alguna manera proporcionales al grado de contaminación o perturbación.

Las especies pueden ser biomonitores bien porque reaccionen de una forma determinada y medibles, es decir, por sus reacciones manifiestas, o bien porque acumulen los contaminantes y lleguen a tenerlos en cantidades medibles, es decir, por acumulación (Capó, M. 2007).

Los biomonitores, por otra parte, pueden ser a su vez, pasivos, si son naturales en la zona que se esté considerando, o activos, si son introducidos por el ser humano

mediante trasplantes. Por ejemplo, algunos briofitos, como se mencionó anteriormente, tienen capacidad para acumular metales pesados; en su hábitat típico serían biomonitores acumuladores pasivos, pero si se trasplantan a lugares donde se sospecha la presencia de metales pesados, los briofitos los irán absorbiendo y se podrán medir las cantidades acumuladas, en cuyo caso serían biomonitores acumuladores activos (Capó, M. 2007).

### **Biomonitoreo ambiental**

El empleo de organismos vivos en el monitoreo de la calidad del agua se basa, principalmente, en su relativo bajo costo y la sencillez de implementar este tipo de estudios, en comparación con los costosos análisis químicos o de toxicidad (Peña, E., et al. 2005).

Además, el uso de especies para detectar procesos y factores en los ecosistemas acuáticos presenta varias ventajas (Pinilla, G. 2000):

- ✓ Las poblaciones de animales y plantas acumulan información que los análisis fisicoquímicos no detectan. Es decir, las especies y las comunidades bióticas responden a efectos acumuladores intermitentes que en determinado momento un muestreo de variables químicas o físicas pasa por alto.
- ✓ La vigilancia biológica evita la determinación regular de un número excesivo de parámetros químicos y físicos, ya que en los organismos se sintetizan o confluyen muchas de estas variables.
- ✓ Los indicadores biológicos permiten detectar la aparición de elementos contaminantes nuevos o insospechados.

- ✓ Puesto que muchas sustancias se acumulan en el cuerpo de ciertos organismos, su concentración en esos indicadores puede reflejar el nivel de contaminación ambiental.
- ✓ Como no es factible tomar muestras de toda la biota de un sistema acuático, la selección de algunas pocas especies indicadoras simplifica y reduce los costos de la valoración sobre el estado del ecosistema, a la vez que se obtiene sólo la información pertinente, desechando un cúmulo de datos difícil de manejar e interpretar.

Generalmente, los buenos bioindicadores son organismos macroscópicos con movilidad limitada y de distribución bastante amplia. Para que éstos sean útiles y brinden información veraz, deben presentar las siguientes características (Peña, E., et al. 2005):

- ✓ Ser de fácil recolección y cuantificación
- ✓ Estar relacionados con el efecto que se desea indicar
- ✓ Existir suficiente información biológica y ecológica sobre ellos

Por su parte, un biomonitor debe ser capaz de acumular una concentración considerable de contaminante en relación a la concentración promedio de su medio ambiente (Pan, K., et al. 2011).

Los organismos acuáticos pueden acumular sustancias químicas en sus cuerpos cuando están expuestos a éstas a través del agua, su dieta y sedimentos. Este proceso se llama bioacumulación. El grado de bioacumulación de los organismos acuáticos varía ampliamente según la especie y el producto químico, y puede ser extremadamente elevado para algunos productos químicos altamente persistentes y solubles en lípidos. Para tales sustancias altamente bioacumulativas, las concentraciones en organismos acuáticos pueden representar riesgos inaceptables

para la salud humana al comer pescado y mariscos, incluso cuando las concentraciones en el agua son demasiado bajas como para causar riesgos a la salud al consumirla (EPA, 2003). Los factores de bioacumulación de los invertebrados del suelo suelen ser <1. (EPA, 2004).

## 2.6 Esponjas marinas

Las esponjas son organismos pluricelulares sedimentarios que se alimentan por filtración (Bergquist, P. 1978); son los animales de este tipo más primitivos y constituyen por sí solas el *Phylum Porifera*, nombre derivado de la naturaleza porosa de su cuerpo. Todas las especies son sésiles y no presentan órganos ni tejidos verdaderos. A nivel celular, presentan un considerable grado de independencia (Díaz, H., et al. 1985).

La mayor parte de las 5000 especies son marinas; 150 especies constituyen la familia de agua dulce *Spongillidae*. Muestran gran diversidad de forma, tamaño, estructura y distribución geográfica. Pueden ramificarse como árboles o adoptar forma de guante, copa o cúpula; la mayoría son irregulares y amorfas. Su tamaño puede ser no más grande que la cabeza de un alfiler, como llegar a medir ocho pies de diámetro. Pueden ser blancas, grises, amarillas, anaranjadas, rojas, verdes, azules, púrpuras o negras (Booolootian, R. 1989), y aunque la importancia de su coloración aún es incierta, se cree que sirve como protección contra radiaciones solares y como coloración de advertencia (Barnes, R. 1989). Se encuentran en todos los ambientes acuáticos: aguas dulces y salobres, trincheras oceánicas intermareales hasta las más profundas, mares polares y tropicales (Bergquist, P. 1978). Abundan donde quiera que haya rocas, conchas, maderos sumergidos o corales que les sirvan de sustrato. Incluso algunas especies viven en fondos blandos arenosos y de fango (Barnes, R. 1989).

En las esponjas existen dos tipos de esqueletos: orgánico e inorgánico. El primero siempre es de colágeno y el segundo, puede ser silíceo o calcáreo. (Bergquist, P. 1978). En base a esto se reconocen tres tipos de esponjas: *Calcárea*, especies

comparativamente muy simples, de aguas poco profundas y espículas calcáreas; *Hexactinellida*, esponjas un poco más complejas, de la profundidad del mar y con espículas de sílice; y *Demospongiae*, el tipo más complejo y dominante de esponja, con un esqueleto formado por espículas de sílice y/o fibras de espongina, o ambas, o ninguna (Booolootian, R. 1989).

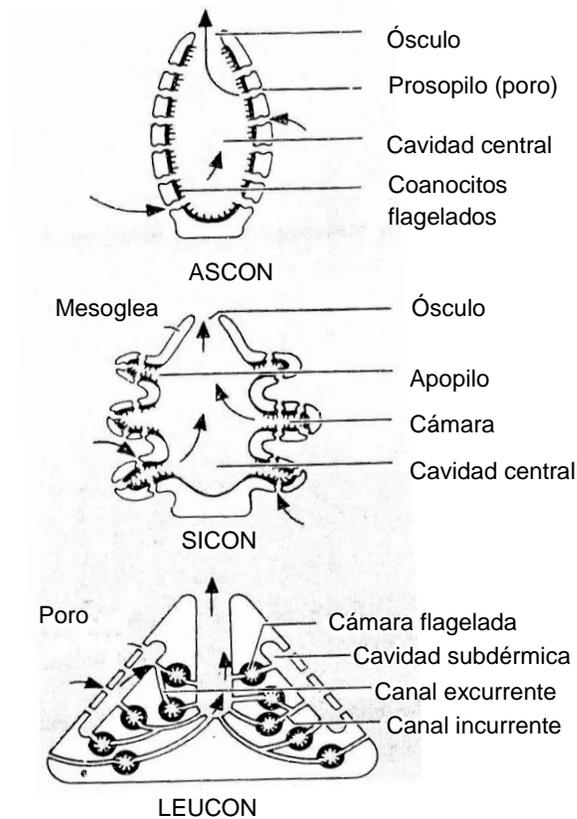
El cuerpo de estos organismos está atravesado por un sistema de canales, que comienza en los poros, pequeños orificios repartidos con profusión por todo el cuerpo, y que desembocan en cavidades que comunican con el exterior por los ósculos, de mayor diámetro y más escasos que los poros (Rioja, E. et al. 1964).

La Figura 1 muestra los tres tipos de canales que existen en las esponjas; el más simple o tipo ascon, el sicon y el leucon, en el cual hay una cantidad de pequeñas cámaras alineadas con los coanocitos (Booolootian, R. 1989).

Por este sistema de canales circula una corriente de agua, desde los poros hasta los ósculos, impulsada por la acción de células flageladas, llamadas coanocitos, que tapizan pequeños espacios o cámaras vibrátiles, intercaladas en el trayecto del sistema de canales (Rioja, E. et al. 1964), y sirve para la concurrencia de comida y oxigenación de tejidos y, al mismo tiempo, para expulsar productos de excreción y reproducción (Bergquist, P. 1978).

Las partículas orgánicas o los seres microscópicos arrastrados por esta corriente, sirven de alimento a la esponja. Una vez capturados por los coanocitos, bien los digieren ellos mismos, o los transfieren a otras células del cuerpo que se encargan de esta misión (Rioja, E. et al. 1964).

La respiración no tiene órganos determinados. Se efectúa por todo el cuerpo de la esponja, que se encuentra en amplio contacto con el medio ambiente exterior (Rioja, E. et al. 1964).



**Figura 1.** Sistema de canales de las esponjas (Booolootian, R. 1989)

Las esponjas se reproducen tanto sexual como asexualmente. En el modo sexual, los óvulos y espermatozoides se forman en el espesor de los tejidos y son originados en el mismo individuo, por lo tanto, se consideran hermafroditas. Para que estos elementos se reúnan y ocurra la fecundación, el espermatozoide es conducido hasta el óvulo por medio de una célula de naturaleza especial, diversa según los casos, que actúa como vehículo. La segmentación del huevo da origen a una blástula, en la cual se distinguen unas células pequeñas flagelíferas y otras grandes granuladas. Así se forma la llamada anfibrástula, que alcanza el sistema de canales, y por intermedio de ellos llega a uno de los ósculos y sale al exterior. Después de un período de vida libre, en la que nada en el agua, se fija al fondo y se transforma en una esponja joven, que luego crece y llega al estado adulto (Rioja, E. et al. 1964).

Por otra parte, si un trozo de esponja se desprende accidentalmente del cuerpo de la esponja madre, puede originar un nuevo individuo. En distintas especies de esponjas éste es el procedimiento habitual de reproducción: se denominan yemas o gémulas a los cuerpecillos que se destacan para dar origen a los nuevos individuos de manera asexual (Rioja, E. et al. 1964).

### **2.6.1 Metales pesados en esponjas**

Gran parte de la variabilidad del contenido elemental de los invertebrados es atribuido al tejido analizado, edad y género de los organismos, proximidad a las fuentes naturales o antropogénicas, las variaciones en el pH del agua de mar, temperatura y salinidad y la interacción con otras sustancias químicas en el ambiente, especialmente los compuestos orgánicos introducidos como resultado de las actividades humanas. La dieta, la composición de los sedimentos, diferencias inherentes a las especies, y el metabolismo de las diferentes formas químicas de los metales también influyen en el contenido elemental (Eisler, R. 2010).

El compendio realizado por Eisler (2010) refleja que en las esponjas, los metales con mayor concentración son el Fe, Cu y Zn pero además, éstas pueden contener Cd, Co, Pb, Mn, Hg, Ni y V.

Debido a sus hábitos de alimentación, donde la selección de las partículas de nutrientes no se rige más que por el tamaño de sus poros inhalantes, las esponjas pueden ser consideradas como trampas de partículas biológicas. Por lo tanto, estos organismos de bombeo activo pueden coleccionar y concentrar una amplia gama de contaminantes, tanto en suspensión como en fases disueltas (Pérez, T. et al. 2005).

Las comunidades de esponjas, por vivir en una misma localidad, son capaces de acumular metales durante un largo período, por ello, han sido elegidas como

indicadores para revelar la crisis del medio ambiente de un área seleccionada (Rao, J. et al. 2009).

## 2.7 Algas

Las algas son un conjunto heterogéneo de organismos autótrofos que presentan gran complejidad morfológica y funcional. Habitan diversos ambientes en todas las regiones acuáticas y terrestres del mundo y forman parte esencial de la diversidad biológica de los cuerpos de agua (Carmona, J., et al. 2004).

En general, las algas se caracterizan por la gran diversidad de formas, tamaños, mecanismos de reproducción y composición química. A diferencia de las plantas superiores, no presentan la diferenciación en raíz, tallo y hojas. La organización morfológica de las algas se reduce a un talo (Etcheverry, H. 1986).

Así como las plantas superiores, contienen clorofila bajo diversas formas y son capaces de transformar los compuestos inorgánicos que toman del medio, en materia orgánica gracias a la energía luminosa y a través de la fotosíntesis. Según la naturaleza de los pigmentos que se agregan a la clorofila, presentan coloraciones diferentes, por lo tanto, se clasifican en (Etcheverry, H. 1986):

- ✓ Algas verdes (*Chlorophycophyta*): Se caracterizan por sus pigmentos predominantemente clorofílicos. La organización va desde simples células hasta plantas pluricelulares, o sinofadas. Presentan reproducción sexual y asexual. Son las algas que tienen menor representación, 93 especies y 30 géneros. Son de poca importancia económica y algunas de las especies, se emplean en la alimentación humana mientras que otras, sirven de abono.
- ✓ Algas pardas (*Phaeophycophyta*): Deben su coloración a la fucoxantina, pigmento que enmascara a la clorofila. Se reproducen tanto sexual como

asexualmente. Son las algas que alcanzan mayor tamaño. Existen 94 especies y 51 géneros. Algunas de ellas tienen valor industrial, especialmente como materia prima para la producción de algina, producto usado en la alimentación. Principalmente son marinas y de aguas frías, sin embargo, algunas pocas especies son de agua dulce. Se distribuyen en la zona de equilibrio de las mareas, pero llegan hasta la sublitoral.

- ✓ Algas rojas (*Rhodophycophyta*): Presentan matices variados, desde el rojo brillante pasando por el parduzco rojizo y el pardo verdoso hasta el negro. Esta variedad se debe a las diferentes proporciones de los pigmentos de ficoeritrina R. (rojo) y ficocianina R. (azul), combinados con la clorofila y carotenos. Su reproducción puede ser sexual o asexual.
- ✓ Algas azules (*Cyanophycophyta*): Se presentan como unicelulares o pluricelulares. Frecuentes en aguas dulces, salobres, marinas y en el suelo. Su reproducción es sólo asexual.

### **2.7.1 Metales pesados en algas**

De la misma manera que en las esponjas, la variabilidad del contenido elemental en las plantas es atribuido al tejido analizado, edad y género de los organismos, proximidad a las fuentes naturales o antropogénicas, las variaciones en el pH del agua de mar, temperatura y salinidad y la interacción con otras sustancias químicas en el ambiente, especialmente los compuestos orgánicos introducidos como resultado de las actividades humanas. La dieta, la composición de los sedimentos, diferencias inherentes a las especies, y el metabolismo de las diferentes formas químicas de los metales también influyen en el contenido elemental (Eisler, R. 2010).

La acumulación de metales pesados en las algas varía según el tipo. En general, pueden contener As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V y Zn. Sin embargo, las algas

verdes suelen contener As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn. Las algas pardas suelen contener As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn y Ni. Por su parte, las algas rojas suelen contener As y Co (Eisler, R. 2010).

Las algas tienen la capacidad de absorber metales desde el agua, por lo tanto, existe una relación directamente proporcional entre la concentración del metal en la columna de agua y la acumulación en el alga (Peña, E., et al. 2005).

La contaminación por actividades humanas afecta la calidad del agua y por ende la producción algal. En la mayoría de las algas, los efectos por contaminación de las aguas traen como consecuencia la disminución de la biomasa algal de especies no adaptadas a tolerar estas nuevas condiciones y por consiguiente, la reducción de la productividad del sistema. O por el contrario, estas condiciones pueden favorecer la aparición de otras especies de algas resistentes a la contaminación que pueden convertirse en indicadoras de condiciones ambientales en los ecosistemas acuáticos (Peña, E., et al. 2005).

La Tabla 7 muestra la concentración de metales determinados en esponjas y algas marinas en localidades que, debido a su baja actividad antropogénica, han sido escogidas para determinar líneas base o concentraciones naturales de metales (Negri, A. et al., 2006).

## **2.8 Contaminación en la costa de Venezuela**

### **Sedimentos**

La concentración de metales pesados en sedimentos marinos de diversas localidades de nuestro país ha sido determinada con la finalidad de evaluar la contaminación del área, sus fuentes, y el impacto futuro sobre el medio ambiente y el hombre.

**Tabla 7.** Contenido natural de metales pesados en esponjas y algas marinas\*

Esponjas marinas				Algas marinas		
Elemento	Nº Especies / Localidad	Concentración	Referencia	Nº Especies / Localidad	Concentración	Referencia
<b>As</b>	9/ Mar Rojo, Arabia Saudí	2,3 - 20,7	Pan, K. et al., 2011			
<b>Cd</b>	9/ Mar Rojo, Arabia Saudí 3/ Antártida	0,03 - 0,75 8 - 42	Pan, K. et al., 2011 Negri, A. et al., 2006	4/ Océano Atlántico 11/ Antártida 6/ Antártida	0,29 - 1,19 < 0,1 - 10,4 < 0,1 - 2,4	Wallestein, F. et al., 2009 Fariás, S. et al., 2002 Vodopivec, C. et al., 2004
<b>Co</b>				4/ Océano Atlántico 11/ Antártida	0,08 - 0,25 2,4 - 3,89	Wallestein, F. et al., 2009 Fariás, S. et al., 2002
<b>Cr</b>				11/ Antártida 6/ Antártida	1,8 - 11,1 1,6 - 12,2	Fariás, S. et al., 2002 Vodopivec, C. et al., 2004
<b>Cu</b>	9/ Mar Rojo, Arabia Saudí 3/ Antártida	4,5 - 22,7 3,8 - 22,1	Pan, K. et al., 2011 Negri, A. et al., 2006	4/ Océano Atlántico 11/ Antártida 6/ Antártida	0,95 - 3,26 1,0 - 15,2 < 0,2 - 10,0	Wallestein, F. et al., 2009 Fariás, S. et al., 2002 Vodopivec, C. et al., 2004
<b>Fe</b>				4/ Océano Atlántico 11/ Antártida 6/ Antártida	24,4 - 84,8 23,6 - 3095 32 - 1630	Wallestein, F. et al., 2009 Fariás, S. et al., 2002 Vodopivec, C. et al., 2004
<b>Pb</b>	9/ Mar Rojo, Arabia Saudí 3/ Antártida	0,27 - 2,07 0,1 - 7,0	Pan, K. et al., 2011 Negri, A. et al., 2006	4/ Océano Atlántico 11/ Antártida 6/ Antártida	0,09 - 0,18 < 0,6 - 1,57 < 0,6 - 8,7	Wallestein, F. et al., 2009 Fariás, S. et al., 2002 Vodopivec, C. et al., 2004
<b>Mn</b>				4/ Océano Atlántico 11/ Antártida	11,45 - 27,95 0,33 - 6,54	Wallestein, F. et al., 2009 Fariás, S. et al., 2002
<b>Hg</b>	9/ Mar Rojo, Arabia Saudí	16,2 - 226**	Pan, K. et al., 2011	4/ Océano Atlántico	< 0,005 - 0,01	Wallestein, F. et al., 2009
<b>Ni</b>				4/ Océano Atlántico 11/ Antártida	1,00 - 6,65 1,80 - 8,76	Wallestein, F. et al., 2009 Fariás, S. et al., 2002
<b>V</b>				11/ Antártida 6/ Antártida	2,19 - 38,4 0,1 - 18,0	Fariás, S. et al., 2002 Vodopivec, C. et al., 2004
<b>Zn</b>	9/ Mar Rojo, Arabia Saudí 3/ Antártida	5,6 - 179 22 - 86	Pan, K. et al., 2011 Negri, A. et al., 2006	4/ Océano Atlántico 11/ Antártida 6/ Antártida	9,85 - 17,06 < 0,1 - 15,0 < 0,1 - 13,3	Wallestein, F. et al., 2009 Fariás, S. et al., 2002 Vodopivec, C. et al., 2004

\* Concentraciones expresadas en mg Kg<sup>-1</sup>; \*\* µg Kg<sup>-1</sup>

La Tabla 8 muestra las concentraciones de metales pesados en sedimentos marinos determinados en diversas zonas de la costa venezolana desde el año 2008, cada una, influenciada por diferentes actividades antropogénicas.

En los estudios revisados se encuentra que las menores concentraciones de Cd, Hg y Ni se determinaron en los sedimentos de Isla de Aves (Guaura, G. 2016; Rotundo, F. 2018), localidad no influenciada por actividades antropogénicas. En contraste, las mayores concentraciones de Cd, Cr y Pb se determinaron en los sedimentos del P.N. Morrocoy, Edo. Falcón; Laguna de Unare, Edo. Anzoátegui y Lago de Maracaibo, Edo. Zulia, localidades altamente influenciadas por el turismo y la industria petroquímica (García, E., et al, 2008 y 2011; Márquez, A., et al, 2008; Ávila, H., et al, 2010). Mientras que las mayores concentraciones de Zn y Ni se registraron en los sedimentos del Golfo de Cariaco, localidad influenciada por actividades de menor impacto ambiental el turismo, la pesca y los poblados aledaños (Fuentes, M., et al, 2010).

Aunque en Isla de Aves, los sedimentos presentaron concentraciones de Cu por encima de los valores establecidos por el Medio Ambiente de Canadá (2007), (Tabla 6), para una localidad muestreada, a nivel general, los sedimentos analizados en esta localidad no presentaron niveles de concentración que implique contaminación. (Guaura, G. 2016).

Comparando estos resultados (Tabla 8) con los criterios para la evaluación de la calidad de los sedimentos marinos establecidos por el Medio Ambiente de Canadá (2007) mostradas en la Tabla 6, las localidades del P.N.A. Los Roques y la Bahía de Bergantín, presentan valores (correspondientes a la primera etapa de la extracción secuencial), para todos los metales, dentro de los intervalos de calidad para los sedimentos. Por lo tanto, se evidencia una baja contaminación por los metales pesados considerados en ambos sitios (Urbina, I. 2010).

Por su parte, las concentraciones de Cd, Cu y Pb reportadas en el Golfo de Cariaco (Fuentes, M., et al. 2010) fueron mayores que los criterios para la evaluación

**Tabla 8.** Concentración de metales en sedimentos marinos de Venezuela\*

Referencia	Región	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Guauro, G. 2016	Isla de Aves	0,05 - 0,13	1,0 - 2,6	39 - 166	65 - 113	0,008 - 0,014		1,6 - 1,7	2,6 - 16,3		13,4 - 36,7
Rotundo, F. 2018	Isla de Aves	ND - 0,073	2,0 - 3,5	14,8 - 34,0	116 - 143	0,017 - 0,040	70 - 80	1,2 - 2,7	1,3 - 5,4		12 - 19
Fuentes, M., et al. 2010	Golfo de Cariaco, Edo. Sucre	< LOD - 5,00		< LOD - 42,18			6,31 - 80,29	3,29 - 24,58	1,67 - 60,41		25,13 - 104,57
Márquez, A., et al. 2008	Laguna de Unare, Edo. Anzoátegui	1,51	51,69	41,13			516,37	52,41	29		127,49
Rotundo, F. 2018	Píritu, P.N. Mochima, Edo. Anzoátegui	0,009 - 0,15	1,2 - 7,8	4,2 - 13,0	447 - 1354	0,013 - 0,054	93 - 142	0,5 - 7,0	1,0 - 3,0		13 - 50
García, E., et al. 2008	P.N. Morrocoy, Edo. Falcón	0,20 - 1,95	5,90 - 44,76	2,00 - 15,56		0,007 - 0,067		1,03 - 14,24	1,00 - 34,02		1 - 443
García, E., et al. 2011	P.N. Morrocoy, Edo. Falcón	0,9 - 25,8	3,5 - 26,7	1,5 - 43,7		0,0054 - 0,1846			9,6 - 53,2	14,6 - 54,9	0,3 - 173,7
Ávila, H., et al. 2010	Lago de Maracaibo, Edo. Zulia		39,5 ± 25,5	27,1 ± 15,2				65,3 ± 32,4	60,6 ± 20,7	49,8 ± 32,6	

\* En mg Kg<sup>-1</sup>

de la calidad de los sedimentos marinos establecidos Medio Ambiente de Canadá (2007). Sin embargo, los valores del  $I_{geo}$  obtenidos permitieron clasificar a los sedimentos del área como ligeramente contaminados por metales pesados, evidenciando los aportes mayoritariamente litogénicos (Fuentes, M., et al. 2010).

En los sedimentos de la Laguna de Unare, Edo. Anzoátegui, también se han encontrado evidencias de intervención antropogénica que ha conllevado a que las especies que se alimentan del lecho de la laguna presenten concentraciones altas de metales pesados en sus tejidos tal como se muestra en la Tabla 5 (Márquez, A., et al. 2008).

En el P.N. Morrocoy, García et al. (2008) y (2011), realizaron estudios en sedimentos muestreados durante los períodos 1995-1997 y 2000-2001, respectivamente. En ambos casos, los sitios muestreados fueron clasificados como protegidos, caracterizados por la presencia de pastos marinos que crecen en fondos fangosos y típicamente rodeados por manglares; expuestos, caracterizados por la presencia de arrecifes de coral y fondos arenosos; y bocas de río, que incluyen áreas estuarinas localizadas en la boca de los ríos.

En el primer estudio, la distribución en la concentración de los metales en los sedimentos estuvo relacionada con el tamaño de grano, encontrándose las concentraciones mayores en los sitios con gran proporción de fracción fina o limo arcillosa. Los sitios protegidos presentaron la concentración de metales más elevada; Cd y Zn se encontraron por encima de los valores reportados por la NOAA (2008) (Tabla 4). De acuerdo a los valores obtenidos para el Factor de enriquecimiento y el Índice de geoacumulación, la concentración de metales en los sedimentos es en gran parte de origen natural, excepto Pb, Cd y V que fueron asociados a fuentes antropogénicas como los efluentes industriales. Los valores de referencia empleados fueron los señalados por Martin, J. y Maybeck, M. (1979).

En el segundo estudio, las concentraciones de Cd, Cu y Pb determinadas en los sedimentos resultaron mayores, mientras que las de Cr, V y Zn resultaron menores que las correspondientes al período 1995-1997. Particularmente la de Cd, excedió los valores reportados por la NOAA como nivel de efecto bajo (ERL), y en los sitios protegidos, los valores de nivel de efecto medio (ERM). De acuerdo al Índice de geoacumulación obtenido, el P.N. Morrocoy se encontraría de fuerte a extremadamente contaminado por ese elemento. Este incremento fue asociado al evento de precipitación anómalo ocurrido a finales de 1999 y/o al aumento de entrada natural y antropogénica de Cd debido a la producción de fertilizantes en la región.

Las concentraciones reportadas por García et al. (2008) y (2011), para Cd, Cu, Hg, Pb y Zn sobrepasan el intervalo de criterios para la evaluación de la calidad de los sedimentos marinos establecidos por el Medio Ambiente de Canadá (2007).

## **Biota**

La Tabla 9 muestra las concentraciones de metales pesados determinadas en varios organismos marinos de varias zonas de la costa venezolana desde el año 2008.

En líneas generales, los datos de la Tabla 9 muestran menor concentración de metales pesados en los peces, seguido por las algas y por último, las esponjas donde se obtuvieron los mayores valores.

En cuanto a las esponjas, las menores concentraciones de Cd se determinaron en la Bahía de Bergantín, Edo. Anzoátegui, Cr en el P.N.A. Los Roques; y de Pb en Isla de Aves. Por el contrario, en el P.N.A. Los Roques se detectó la mayor concentración de Cd y en la Bahía de Bergantín de Cr, Cu y Pb. De acuerdo a estos resultados, existe bioacumulación de los metales en las dos especies de esponjas (*A. viridis* y *N. erecta*) analizadas en estas últimas localidades (Urbina, I. 2010).

**Tabla 9.** Concentración de metales pesados en biota marina venezolana<sup>1</sup>

ESPONJAS				ALGAS			PECES		
Elemento	Nº especies/Localidad	Concentración	Referencia	Nº especies/Localidad	Concentración	Referencia	Localidad	Concentración	Referencia
<b>Cd</b>	2 / Isla de Aves	0,4 - 1,7	Guaura, G. 2016	1 / Isla de Aves	0,27	Camaray, M. 2012	P.N. Mochima e Isla La Tortuga	0,06 ± 0,04	Pérez, O. 2012
	2 / P.N.A. Los Roques Edo. Vargas	1,02 - 2,31	Urbina, I. 2010	7 / Isla de Aves	0,04 - 0,29	Guaura, G. 2016		< LOD - 0,21	Linares, N. 2015
	2 / Bahía de Bergantín Edo. Anzoátegui	0,06 - 0,79	Urbina, I. 2010	N / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta <sup>2</sup>	0,5 - 2,7	Rodríguez, L., et al. 2013			
				4 / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta	0,6 - 0,83	Urdaneta, M. 2010			
<b>Cr</b>	2 / Isla de Aves	0,1 - 2,5	Guaura, G. 2016	1 / Isla de Aves	0,11	Camaray, M. 2012	P.N. Mochima e Isla La Tortuga	0,09 ± 0,09	Pérez, O. 2012
	2 / P.N.A. Los Roques, Edo. Vargas	0,33 - 0,52	Urbina, I. 2010	7 / Isla de Aves	0,1 - 1,4	Guaura, G. 2016		0,03 - 0,71	Linares, N. 2015
	2 / Bahía de Bergantín, Edo. Anzoátegui	2,2 - 2,8	Urbina, I. 2010	N / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta <sup>2</sup>	0,5 - 8,6	Rodríguez, L., et al. 2013			
				4 / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta	0,58 - 12,08	Urdaneta, M. 2010			
<b>Cu</b>	2 / Isla de Aves	2,5 - 12,6	Guaura, G. 2016	1 / Isla de Aves	2,024	Camaray, M. 2012	P.N. Mochima e Isla La Tortuga	0,9 ± 0,4	Pérez, O. 2012
	2 / P.N.A. Los Roques, Edo. Vargas	10,4 - 11	Urbina, I. 2010	7 / Isla de Aves	0,6 - 33	Guaura, G. 2016		0,47 - 1,60	Linares, N. 2015
	2 / Bahía de Bergantín, Edo. Anzoátegui	10,6 - 19	Urbina, I. 2010	N / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta <sup>2</sup>	0,5 - 7,0	Rodríguez, L., et al. 2013			
				4 / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta	5 - 15,97	Urdaneta, M. 2010			
<b>Fe</b>				1 / Isla de Aves	38	Camaray, M. 2012			
				N / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta <sup>2</sup>	77 - 3737	Rodríguez, L., et al. 2013			
				4 / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta	40 - 1000	Urdaneta, M. 2010			

<sup>1</sup> En mg Kg<sup>-1</sup>; <sup>2</sup> Concentraciones reportadas sobre peso húmedo.

**Tabla 9 (cont).** Concentración de metales pesados en biota marina venezolana<sup>1</sup>

ESPONJAS				ALGAS			PECES						
Elemento	Nº especies/Localidad	Concentración	Referencia	Nº especies/Localidad	Concentración	Referencia	Localidad	Concentración	Referencia				
<b>Hg</b>	2 / Isla de Aves	0,034 – 0,081	Guaura, G. 2016	1 / Isla de Aves	0,05	Camaray, M. 2012	P.N. Mochima e Isla La Tortuga	0,5 ± 0,3	Pérez, O. 2012				
				7 / Isla de Aves	0,017 – 0,143	Guaura, G. 2016		0,10 - 0,46		Linares, N. 2015			
				N / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta <sup>2</sup>	0,011 – 0,146	Rodríguez, L., et al. 2013							
				4 / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta	0,05 – 0,49	Urdaneta, M. 2010							
<b>Ni</b>	2 / Isla de Aves	2,6 – 71	Guaura, G. 2016	1 / Isla de Aves	1,201	Camaray, M. 2012	P.N. Mochima e Isla La Tortuga	0,10 ± 0,09	Pérez, O. 2012				
				2 / P.N.A. Los Roques, Edo. Vargas	2,4 – 23	Urbina, I. 2010		7 / Isla de Aves		1,2 – 6,7	Guaura, G. 2016	0,04 - 0,77	Linares, N. 2015
				2 / Bahía de Bergantín, Edo. Anzoátegui	2,7 – 3,3	Urbina, I. 2010		N / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta <sup>2</sup>		0,2 – 11,7	Rodríguez, L., et al. 2013		
<b>Pb</b>	2 / Isla de Aves	0,4 – 1,8	Guaura, G. 2016	1 / Isla de Aves	0,52	Camaray, M. 2012	P.N. Mochima e Isla La Tortuga	0,2 ± 0,2	Pérez, O. 2012				
				2 / P.N.A. Los Roques, Edo. Vargas	0,39 – 0,55	Urbina, I. 2010		7 / Isla de Aves		0,3 – 2,3	Guaura, G. 2016	< LOD - 0,26	Linares, N. 2015
				2 / Bahía de Bergantín, Edo. Anzoátegui	1,1 - 2,6	Urbina, I. 2010		N / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta <sup>2</sup>		0,2 – 10,3	Rodríguez, L., et al. 2013		
<b>Zn</b>	2 / Isla de Aves	18 – 54	Guaura, G. 2016	1 / Isla de Aves	5	Camaray, M. 2012	P.N. Mochima e Isla La Tortuga		Linares, N. 2015				
				7 / Isla de Aves	14,7 - 56,2	Guaura, G. 2016		17,4 - 47,3					
				N / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta <sup>2</sup>	3 – 19	Rodríguez, L., et al. 2013							
				4 / Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta	0,43 – 0,96	Urdaneta, M. 2010							

<sup>1</sup> En mg Kg<sup>-1</sup>; <sup>2</sup> Concentraciones reportadas sobre peso húmedo.

El alto tráfico de embarcaciones, tanto petroleras como deportivas y turísticas y la cercanía de la Refinería de Puerto La Cruz, podrían explicar el contenido de Cr, Cu y Pb en la Bahía de Bergantín (Urbina, I. 2010).

Los resultados obtenidos tanto para sedimentos como algas y esponjas de Isla de Aves, muestran que ésta puede ser considerada una localidad no contaminada, y además, adecuada para el establecimiento de valores de línea base del contenido metálico, útiles para el Mar Caribe (Guaura, G. 2016).

De acuerdo a los resultados del estudio empleando la especie *Abudefduf saxatilis* como biomonitor, se evidencia la presencia, disponibilidad y migración de metales pesados en el P.N. Mochima, Edo. Falcón, e Isla La Tortuga, lo cual resulta del impacto ambiental provocado por las actividades antrópicas que se desarrollan en la zona: industria petrolera, industria cementera, descargas de actividades industriales y humanas a través del río Neverí y turismo (Linares, N. 2015).

Los estudios consultados muestran que en diferentes localidades costeras del país, la concentración de metales pesados en sedimentos y biota marina, excede los valores contemplados en regulaciones nacionales e internacionales. Por lo tanto, existe la necesidad de continuar realizando estudios sobre el impacto ambiental por metales pesados en dichas regiones.

## **2.9 Información geológica y geoquímica de las zonas de estudio**

### **2.9.1 Isla de Aves**

Isla de Aves está ubicada en el Mar Caribe Centro – Oriental, a 666 Km al noreste del Puerto de La Guaira, a 509 Km al noreste de la Isla de Margarita y a 435

Km al noreste de la Isla La Blanquilla. (Dirección de Geografía y Cartografía de la Fuerza Armada, 2002).

La isla, perteneciente a las Dependencias Federales, se sitúa a  $15^{\circ} 40'18''$  de latitud norte y  $63^{\circ} 36'59''$  de longitud oeste. Mide 570 m de largo en dirección norte-sur, 150 m en su parte más ancha y 30 m en su parte más angosta en dirección este-oeste (Méndez, J. 1997), siendo su altura máxima, 3 m (Zarzosa, J. 1974).

En ella se mantiene una estación científica y naval para la preservación del medio ambiente y de la fauna que la habita, así como para el cumplimiento de la misión asignada a la armada, indicando una presencia efectiva y soberana del estado venezolano. Presenta una temperatura media anual de  $26,8^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa promedio de 84 % (Méndez, J. 2006).

La geología de Isla de Aves ha sido ampliamente estudiada. Zuloaga, G. (1955), realizó las primeras descripciones de las rocas que afloran en la isla. Posteriormente, Maloney, N., et al. (1966) describieron las unidades litológicas de Isla de Aves, sin asignarles nombres formales.

En 1970, Gallovich, F., y Aguilera, L., realizaron reconocimientos geofísicos utilizando sísmica de refracción en la isla, 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, de entre 20 y 50 m de profundidad, constituida de sedimentos calcáreos más o menos compactados y litificados; y una tercera unidad, de 18 m de profundidad, constituida de sedimentos calcáreos muy compactados y litificados. También describieron una unidad base, constituida de rocas ígneas y metamórficas.

En 1974, Zarzosa, J., establece que, aunque el material que forma la isla es casi totalmente coralino, de él se aprecian distintas unidades litológicas, y las describe de la siguiente manera:

- ✓ **Calcarenitas:** Compuesto, en su totalidad, de clastos de calizas de tamaño medio, en su mayoría provenientes de restos de coral y muy poco de otros organismos.
- ✓ **Calizas:** Se trata de una caliza coralina típica, de 2 m de espesor y que descansa horizontalmente sobre la calcarenita anterior.
- ✓ **Roca de playa:** Se encuentra en la zona sumergida alrededor de casi toda la isla. Reposa horizontalmente sobre la calcarenita y tiene una composición similar a ella, con mayor abundancia de conchas y otros restos calizos distintos al coral.
- ✓ **Arena de playa:** Presenta una coloración blanca, lo que denota su origen coralino. Todos los granos son calcáreos.
- ✓ **Suelo en formación:** Proviene de la erosión de la caliza, de clastos de la arena de playa, de materia orgánica aportada en su mayoría por la aves, encontrándose también restos de espinas, escamas, etc. El porcentaje de materia orgánica es alto.
- ✓ **Arrecifes de coral:** La existencia de formaciones coralinas al este de la isla y no al oeste, sigue la tónica general en esta área del Caribe, o sea, formaciones arrecifales más desarrolladas en las zonas más expuestas a la corriente del agua superficial.

En 1984, Schubert, C., y Laredo, M., hicieron una revisión detallada de los aspectos geológicos de Isla de Aves. En su trabajo, determinaron las siguientes unidades:

- ✓ **Rocas calcáreas:** representan a las rocas más viejas sobre la isla y afloran en la parte nororiental, en donde forman una plataforma pequeña 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 consiste en arena constituida por caparzones calcáreos cementados, que contiene una gran cantidad de coral.

Petrográficamente, consiste en 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 carbonato es de 99,7 % y el residuo insoluble consiste en espículas de esponjas.

En algunos fragmentos de coral perteneciente a la roca de playa, se encontraron trabéculas engrosadas y calcita cristalina dentro de las cavidades. Esto puede ser interpretado como cambios biogénéticos incipientes, tal vez por exposición subaérea. De igual forma, 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; y una facie 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 aragonito y calcita peloidal, la cual también se encuentra dentro de las cavidades.

- ✓ 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 encuentre 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 carbonato de calcio 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 rocas faneríticas de color gris, gris oscuro, gris azulado y gris púrpura 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 una caliza marrón.

Méndez, J. (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 este trabajo, 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. La isla está asentada en las calizas de 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. El arrecife está compuesto por una asociación de corales hematípicos hexacorales y algas rojas que dan lugar a la mitificación y son la razón de su gran dureza. El arrecife protege a la isla y mantiene el equilibrio erosión – sedimentación.

Finalmente, Camposano, L. et al (2005) realizaron la caracterización química y mineralógica de los sedimentos de Isla de aves, cuyos resultados se muestran en la Tabla 10 donde, adicionalmente, se presenta la composición de rocas calcáreas sedimentarias y sedimentos calcáreos de mar profundo, reportadas por Turekian y Wedepohl (1961).

## 2.9.2 Parque Nacional Archipiélago Los Roques

El archipiélago, decretado parque nacional en 1972, es un complejo arrecifal enclavado en el Mar Caribe aproximadamente a 160 Km al norte de La Guaira, con un área aproximada de 200000 hectáreas. La disposición de sus casi 50 cayos alrededor de una laguna de poca profundidad y la existencia de dos extensas barreras arrecifales (una al sur y otra al este) le dan la apariencia de un atolón coralino, a pesar de que su verdadero origen no sea volcánico.

**Tabla 10.** Composición química de los sedimentos de Isla de Aves\*

Elemento	Camposano, L. et al., 2005	Turekian y Wedepohl, 1961	
	Isla de aves	Rocas sed.	Sed. mar. prof.
Al	9579 - 19371	4200	2000
Ca	348841 - 399798	302300	312400
Cd		0,035	0,0x
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

\* Concentración en mg Kg<sup>-1</sup>

Alberga todos los ecosistemas típicos de las zonas marítimas y costeras tropicales: playas de arena, formaciones coralinas, lagunas de agua salada y salobre,

praderas de hierbas marinas, manglares y en la isla principal, El Gran Roque, acantilados rocosos (Amend, T. et al., 1992).

Las islas que conforman el archipiélago están situadas entre 11°48' y 11°58' de latitud norte y 66°32' y 66°52' de longitud oeste. Presenta una dimensión de 36 Km en dirección oeste-este y 24,6 Km en dirección norte-sur. (Amend, T. et al., 1992).

La base geológica del archipiélago está configurada por un complejo ígneo-metamórfico que tiene el relieve de una plataforma con un tope inclinado suavemente en dirección al norte (Amend, T. et al., 1992).

La Formación Los Roques está constituida por los sedimentos calcáreos litificados que se depositaron durante el Pleistoceno tardío, concretamente durante el estado de máxima transgresión marina del interglacial Sangamon, y las posteriores transgresiones menores ocurridas, las cuales originaron terrazas calcáreas deposicionales que se encuentran sumergidas en el frente del arrecife (Méndez, J. 1985). Las calizas del Sangamon originadas durante el mayor nivel transgresivo afloran en diversos puntos del archipiélago: la terraza del Gran Roque, en el plano arrecifal (detrás de la barrera arrecifal oriental), y al oeste de cayo de Agua y cayo Dos Mosquises. Los arrecifes de barrera, frageantes y sedimentos no consolidados del reciente en el archipiélago Los Roques, se encuentran sobre las calizas del Pleistoceno y concretamente Sangamon. Las calizas del Sangamon desarrollaron las características litológicas comunes durante el Pleistoceno y Reciente en el área del Caribe. Los arrecifes de barrera y frageantes del Sangamon presentan una gran variedad de corales hexacorarios y octocorales que se desarrollan también en el reciente (Méndez, J. 1997).

El espesor de las calizas Sangamon y los interglaciales posteriores, no se conoce, puesto que la unidad suprayace a calizas del Pleistoceno, anteriores al Sangamon, cuyo contacto no aflora. En la terraza marina del Sangamon, que suprayace discordantemente a las rocas ígneas y metamórficas de los cerros occidentales del gran

Roque, el espesor es entre 2 m y 3 m, pero este es un espesor mínimo que, en forma de acuñaamiento, forma la terraza cuando se originó y depositó sobre las rocas ígneas-metamórficas (Méndez, J. 1997).

Las calizas que forman la terraza calcárea de la Formación Los Roques en la isla Gran Roque, se encuentran suprayacentes discordantemente a las rocas ígneas metamórficas. En todas las otras zonas del archipiélago Los Roques, la unidad del Pleistoceno Tardío suprayace a las calizas derivadas de los interglaciales anteriores del Pleistoceno Medio. Por encima de la unidad se han desarrollado desde la transgresión del Holoceno todos los sedimentos y facies recientes (Méndez, J. 1997).

En la terraza calcárea de Gran Roque se encuentran fragmentos de corales de *Acropora cervicornis* y *Porites* sp, y del gasterópodo *Strombus gigas*, cementados en una facies de calcarenita. En general la biota es similar a la que se encuentra en los ambientes y facies de los sedimentos recientes: hexacorales, octocorales, hidrozoarios, algas coralinas, algas calcáreas verdes, equinodermos, foraminíferos bentónicos principalmente de las familias Miliolidae y Peneroplidae, así como una amplia variedad de géneros y especies de gasterópodos y pelecípodos (Méndez, J. 1997).

La Formación Los Roques de Edad Sangamon se correlaciona cronoestratigráficamente con la Formación Aves (Isla de Aves) (Méndez, J. 1997).

En diferentes partes de la isla se encuentran fosfatos que han transformado todos los tipos de rocas ígneas, penetrando por distintos planos de debilidad y creando estructuras esferoidales semejantes a las que se forman por meteorización tropical en muchos tipos de rocas (Urbani, F. 2005).

El mineral fosfático más conspicuo es de color verde manzana en bandas de grano microcristalino que al microscopio parece un mineral amorfo, pero con difracción de rayos X (DRX) se observan patrones con picos muy intensos y definidos indicativos de un fosfato con alta cristalinidad. Al momento del estudio se han identificado varias

muestras de colores variados desde verde, a marrón y blanquecinos y todos han resultado corresponder a la serie correspondiente a los miembros terminales de variscita  $[\text{AlPO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$  y strengita  $[\text{Fe} + 3\text{PO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$  pero con los picos más cercanos a aquellos de variscita, en otras palabras parecen corresponder a variscita con un bajo contenido de Fe. Una muestra de colores claros también contiene carbonato-hidroxiapatito (dahlita)  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})]$  (Urbani, F. 2005).

En general, las rocas están compuestas por:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Toro, L., et al. 2014). Sin embargo, las rocas básicas tienen un marcado exceso de  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  y una deficiencia de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  (Schubert, C. et al., 1972).

### 2.9.3 Parque Nacional Morrocoy

El Parque Nacional Morrocoy (PNM), declarado así en 1974, se encuentra ubicado en la región costera centro-norte de Venezuela, en el área geográfica conocida como Golfo Triste, entre las poblaciones de Chichiriviche y Tucacas del Estado Falcón. Su superficie consta de 32.090 hectáreas entre paisajes continentales, insulares y marítimos dotados de islas, islotes y cayos, manglares y lagunas costeras con abundante flora y fauna marina que lo convierten en un atractivo turístico y una zona de recreación con relevante importancia en el país. Se caracteriza por un clima de sabana con una temperatura que varía de 27 a 32 °C, una salinidad entre 30 y 38 ‰ y alta humedad, 83-90%. El fondo está constituido por arena fina (80-100%), arena fangosa (80-100%), fango arenoso (20-50%) y fango (0-20%) (Caldera, Y. et al., 2005).

Está situado a  $10^{\circ}47'11''$  y  $10^{\circ}59'27''$  N,  $68^{\circ}09'30''$  y  $68^{\circ}22'35''$  O, y debido a la cercanía a los arrecifes, las playas arenosas presentan un alto contenido de sedimento de origen coralino (calcáreo) (Díaz, H., et al., 1985).

El complejo carbonático de Morrocoy, comenzó su evolución durante el Holoceno, hace aproximadamente 5500 - 8200 años cuando el nivel del mar estaba a - 20 m por debajo del nivel actual. Los cayos se desarrollaron sobre altos topográficos (remanentes de la Formación Capadare, barras de desembocadura o islas de barrera); Cayo Sal y Cayo Sombrero tienen una evolución de ambientes semejantes, al igual que Cayo Pelón y Bajo Experiencia. Presenta ambientes lagunares, arrecifales, hipersalinos de playa y depósitos de tormenta (Piccoli, L. et al. 1991).

El ambiente arrecifal está subdividido en depósitos al pie del arrecife, frente arrecifal, plano arrecifal interno y externo y laguna detrás del arrecife. Los sedimentos varían desde aquellos de carácter lodoso en los depósitos al pie del arrecife y de laguna detrás del arrecife, hasta los de soporte granular asociados a los crecimientos coralinos del plano arrecifal y del frente arrecifal (Piccoli, L. et al., 1991).

Los ambientes lagunares presentan facies lodosas en las zonas más protegidas o profundas, pasando a facies de soporte granular en los bajos (Piccoli, L. et al., 1991).

El ambiente de playa está subdividido en plano de playa y en la zona por debajo de la línea de mare baja, donde predominan sedimentos del tipo "grainstone" (Piccoli, L. et al., 1991).

Para los ambientes hipersalinos se identifican 5 facies cuya distribución areal es muy irregular, donde los procesos de carácter químico, como la precipitación de minerales evaporíticos y cementos calcáreos, y los procesos biológicos (crecimiento de algas verdiazules) son importantes en la caracterización de las distintas facies. Los depósitos de tormenta están representados por abanicos de tormenta y barras de tormenta, cuyos sedimentos son de tipo "grainstone" a "rudstone" (Piccoli, L. et al., 1991).

Las barras pueden estar asociadas a ambientes de playa o subambientes del plano arrecifal según donde se localicen, siendo además de gran importancia en la

formación de cayos. Los procesos de diagénesis temprana se dividen en orgánicos, fisicoquímicos y físicos. Los de origen orgánico son la bioturbación, bioerosión, agregación, cementación por algas rojas calcáreas y la reducción de partículas esqueléticas. El proceso fisicoquímico más importante es la cementación de los sedimentos en la zona intermareal, con la consecuente formación de rocas de playa. Los procesos de tipo físico incluyen la desecación y compactación de los sedimentos (Piccoli, L. et al., 1991).

Durante la diagénesis, mediante la cementación, proceso por el cual los sedimentos se convierten en rocas sedimentarias, precipitan los minerales entre los granos sedimentarios individuales. Los materiales cementantes son transportados en solución por el agua que percola a través de los espacios abiertos entre las partículas. Con el tiempo, el cemento precipita sobre los granos de sedimento, llena los espacios vacíos y une los clastos. La calcita, la sílice y el óxido de hierro son los cementos más comunes (Tarbuck, E., Lutgens, F., 2005).

El ecosistema ubicado en este parque recibe, en una cantidad considerable, influencia antropogénica debido a desarrollos costeros, actividades turísticas y contaminación industrial, principalmente por las petroquímicas (Complejo Petroquímico Morón) y la producción de fertilizantes – localizadas 40 Km al sur de la frontera del P.N. Morrocoy y que operan desde 1956 (García, E. et al., 2011).

## **Justificación**

En este estudio se realizó un biomonitorio de tres ecosistemas marinos locales con diferencias en exposición al impacto humano. El P.N. Morrocoy ubicado en la costa occidental de país, que se encuentra sometido a las emisiones de la petroquímica de Morón y las derivadas del turismo, el P.N.A. Los Roques, archipiélago ubicado en el Mar Caribe aproximadamente a 160 Km al norte de La Guaira, donde el principal

impacto es el turismo, e Isla de Aves ubicada en el centro del mar Caribe, a 666 Km al noreste del Puerto de La Guaira, aislada de centros poblados e industriales pero sometida a corrientes marinas que pudieran ingresar agentes polutantes y a las emisiones no evaluadas provenientes la base marina nacional establecida en la orilla de la isla. Los estudios realizados en estas regiones son, principalmente, los reportados por García et al. (2008), (2011) quienes evaluaron el contenido de metales en sedimentos y aguas del P.N. Morrocoy, por más de una década, que señalan el fuerte impacto antrópico con metales pesados derivados de la petroquímica y especialmente de Cd, atribuido al arrastre de fertilizantes por las lluvias. Los realizados en sedimentos, algas y esponjas en Isla de Aves por Guaura, G. (2016) y Rotundo, F. (2018) que muestran concentraciones de la mayoría de los elementos en estudio por debajo de los niveles señalados por Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961) para sedimentos no expuestos, y de Cu, Cd y Hg por encima, lo cual se relacionó con anomalías locales, posiblemente derivadas de la actividad volcánica de la zona. Los resultados obtenidos con biomonitores en estos últimos estudios muestran resultados de bioacumulación que varían con la especie, lo cual se relacionó con la sensibilidad y selectividad de cada biomonitor. Por eso, en este trabajo, además del monitoreo de metales pesados en sedimentos, algas y esponjas en las tres regiones, se estudió el efecto del contenido de metales presente en los sedimentos sobre la bioacumulación, la selectividad y sensibilidad de los biomonitores y la importancia del factor de bioacumulación (BAF) como indicador del impacto antrópico. Para ello, se estudió el contenido de metales y el BAF en las mismas especies presentes en las diferentes regiones, que contienen diferente contenido de metales en los sedimentos.

### III. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo general

Evaluar el contenido de metales pesados en algas, esponjas y sedimentos de tres localidades marinas venezolanas: Isla de Aves, P.N.A. Los Roques y P.N. Morrocoy.

#### 3.2. Objetivos específicos

- ✓ Determinar la concentración total y la biodisponibilidad de Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos de fondo marino.
- ✓ Determinar los índices de contaminación: FE,  $I_{geo}$  y RAC en las muestras de sedimentos.
- ✓ Determinar la concentración total de Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn en diferentes especies de algas y esponjas marinas.
- ✓ Comparar los resultados obtenidos para los diferentes tipos de muestras con las concentraciones reportadas en estudios previos y con valores referenciados en normas nacionales e internacionales.
- ✓ Comparar el contenido de metales pesados dentro de cada región y entre regiones en estudio.

## IV. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Equipos

Las muestras de algas y esponjas marinas se deshidrataron 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 llevó 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.

La determinación de la concentración de los metales se realizó empleando los siguientes equipos:

- ✓ Espectrofotómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS), 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: 253,7 nm.
- ✓ 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 mg L<sup>-1</sup> de Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn marca Assurance® Spex Certiprep, y soluciones de 10000 mg L<sup>-1</sup> de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como modificadores químicos.

Los reactivos utilizados en el procedimiento de digestión total de las muestras fueron: peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 30% p/p y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) al 65% p/p, de marca Riedel de Haën.

Para determinar la fracción disponible en los sedimentos se utilizó: ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H) al 96% p/p, marca Merck.

La determinación de Hg total por CV AFS se realizó empleando: clorhidrato de hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH.HCl) al 98% p/p, marca Scharlau; ácido clorhídrico (HCl) al 35% p/p, marca Riedel de Haën; cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) (Certificado T142-500, Hg ≤ 0.005 ppm) y bromuro de potasio (KBr) (Certificado P205-500, Hg ≤ 0.005 ppm), ambos de marca Fisher Chemicals; y bromato de potasio (KBrO<sub>3</sub>), al 99,9% marca Dowell.

Los ácidos, HNO<sub>3</sub> y HCl, fueron tetra y tridestilados, respectivamente, en un destilador de teflón que opera por debajo del punto de ebullición. El agua empleada fue destilada y desionizada a 18 MΩ.

### **4.3. Metodología**

#### **4.3.1. Muestreo**

El muestreo fue realizado por el Laboratorio de Ecosistemas Marino Costeros (LEMAC) del Instituto de Zoología y Ecología Tropical (IZET) de la Facultad de Ciencias. En el caso del muestreo en Isla de Aves, se contó con el apoyo de la Fuerza Armada de Venezuela y de la Base Científico Naval Simón Bolívar de Isla de Aves (BCNASBO).

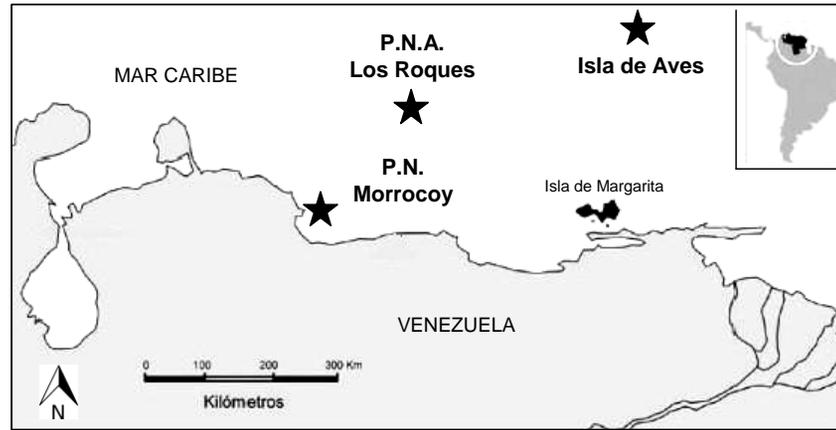
Se recolectaron muestras de diferentes especies de algas y esponjas marinas, así como de sedimentos de fondo cercanos a las muestras de biota en las regiones de Isla de Aves, P.N.A. Los Roques y P.N. Morrocoy (Figura 2).

En algunas de las regiones se realizaron muestreos en más de una localidad. En la región de Isla de Aves, el muestreo se realizó en Junio del 2015 en 6 localidades (Figura 3); en el P.N.A. Los Roques, el muestreo se realizó en Abril del 2015 en 1 localidad (Figura 4); y en el P.N. Morrocoy, el muestreo se realizó en Mayo del 2014 en 2 localidades (Figura 5).

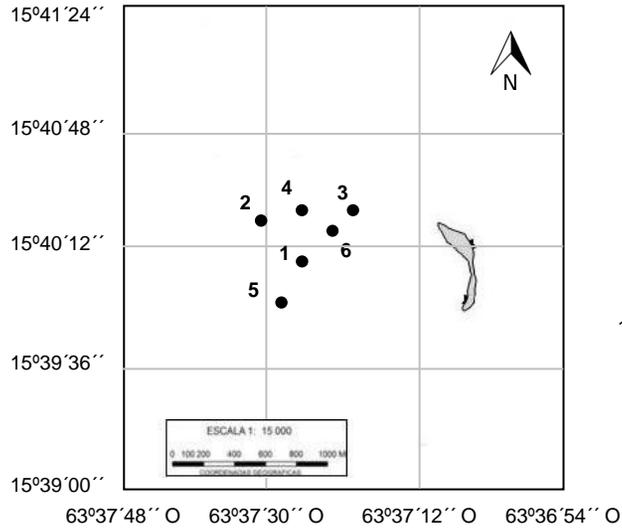
En la Tabla 11 se muestran las coordenadas geográficas de las localidades muestreadas en cada zona y el detalle de tipo y número de muestras colectadas.

#### **Algas y esponjas**

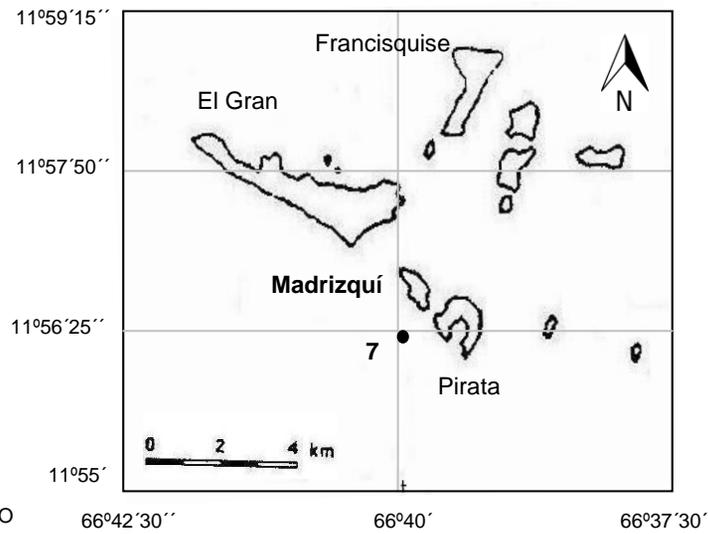
El muestreo de las algas y esponjas se realizó tomando individuos de tamaños similares para cada especie. La especie se seleccionó de acuerdo a su disponibilidad y abundancia en la región de estudio.



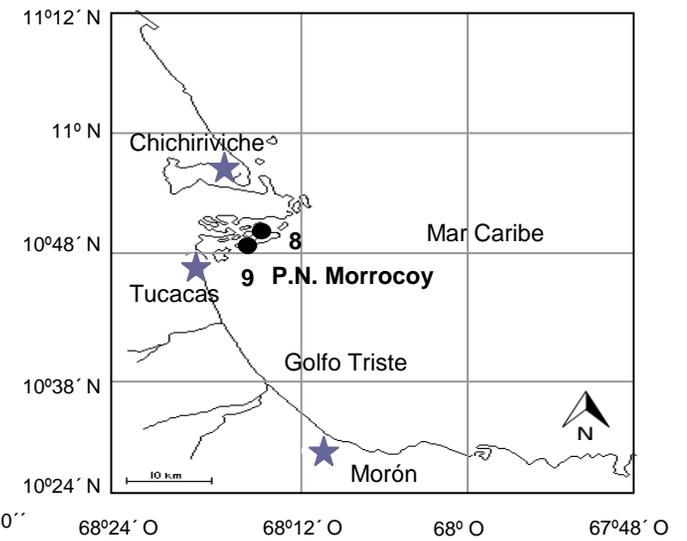
**Figura 2.** Regiones de muestreo



**Figura 3.** Localidades de muestreo en Isla de Aves



**Figura 4.** Localidades de muestreo en el P.N.A. Los Roques



**Figura 5.** Localidades de muestreo en el P.N. Morrocoy

Para la recolección de las muestras de esponjas, se tomó la sección extrema equivalente a 200 o 300 mg de peso húmedo (aproximadamente 10 - 15 cm). En el caso de las algas, se tomó el individuo completo. Ambos tipos de muestras 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.

**Tabla 11.** Muestreo en las regiones Isla de Aves, P.N.A. Los Roques y P.N. Morrocroy

Región	Prof (m)	Algas	Esponjas	Sedimentos	Localidad - Coordenadas
		Especie (n)	Especie (n)	n	
Isla de Aves 2015	10		<i>Aplysina fistularis</i> (9)		1 – 15°40'3,9'' N / 63°37'27,1'' O
	10		<i>Amphimedon compressa</i> (10)	1	1 – 15°40'3,9'' N / 63°37'27,1'' O
	25		<i>Niphates erecta</i> (1)		2 – 15°40'20,3'' N / 63°37'31,7'' O
	18		<i>Niphates erecta</i> (5)	1	3 – 15°40'23,9'' N / 63°37'20,7'' O
	14	<i>Dictyota ciliolata</i> (3)	<i>Amphimedon compressa</i> (9)		4 – 15°40'23,6'' N / 63°37'27,1'' O
	7	<i>Dictyota ciliolata</i> (3)			5 – 15°39'57,4'' N / 63°37'28,2'' O
	14	<i>Dictyota ciliolata</i> (3)			6 – 15°40'19,7'' N / 63°37'21,9'' O
P.N.A. Los Roques 2015	9,5		<i>Aplysina fistularis</i> (6) <i>Niphates erecta</i> (6) <i>Amphimedon compressa</i> (8)	1	7 – 11°56'22,9'' N / 66°39'35,9'' O
P.N. Morrocroy 2014	1,3		<i>Amphimedon viridis</i> (8)	1	8 – 10°51'1,83'' N /
	1,3		<i>Amphimedon viridis</i> (8)	1	9 – 10°50'28,86'' N / 68°15'0,43'' O
<b>Nº total de muestras</b>		<b>9</b>	<b>70</b>	<b>5</b>	

## Sedimentos

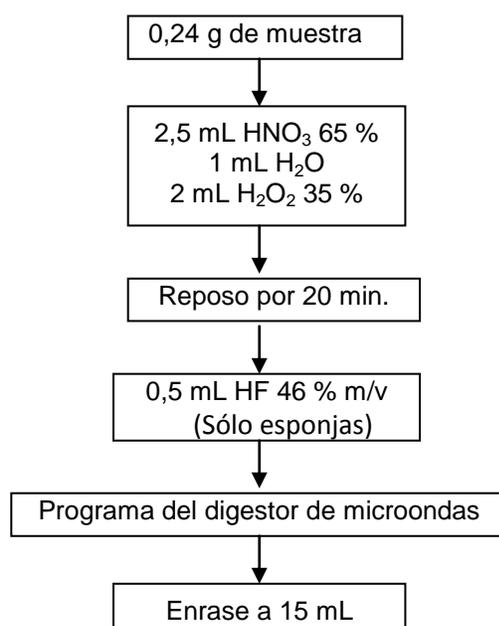
Los sedimentos fueron tomados con un núcleo de PVC, captando los 20 cm superficiales del fondo marino, correspondiente a las localidades donde fueron colectadas las muestras de esponjas. Las muestras se colocaron en bolsas plásticas

herméticas y una vez en el laboratorio, se dejaron secar a temperatura ambiente a la sombra y posteriormente se almacenaron en bolsas plásticas.

#### 4.3.2. Tratamiento de muestras

##### Algas y esponjas

Las muestras de algas y esponjas se liofilizaron y se llevaron a solución mediante digestión total ácida asistida con un digestor de microondas. El procedimiento de digestión empleado se tomó del optimizado por Urdaneta, M. (2010) para algas, el cual fue modificado para algunas especies de esponjas (Figura 6), y el programa del digestor de microondas se muestra en las Tablas 12 y 13.



**Figura 6.** Esquema para la disolución total de las muestras de algas y esponjas

Las muestras de la especie *H. opuntia* no se llevó a solución debido a dificultades en la disolución de su matriz calcárea, la cual requería cantidades muy elevadas de HNO<sub>3</sub>, por lo que se decidió no realizar el análisis de esta especie.

**Tabla 12.** Programa del digestor de microondas para la digestión total de esponjas

<b>Etapa</b>	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>
Potencia (%)	53	53
Presión (psi)	100	120
Tiempo Rampa (min)	10:00	10:00
TAP* (min)	10:00	10:00
Fan Speed (%)	100	100

\*TAP: Tiempo que permanece a la presión indicada.  
Programa empleado 8 muestras simultáneas

**Tabla 13.** Programa del digestor de microondas para la digestión total de algas

<b>Etapa</b>	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>	<b>(3)</b>
Potencia (%)	65	65	65
Presión (psi)	90	120	150
Tiempo Rampa (min)	10:00	10:00	10:00
TAP* (min)	8:00	10:00	10:00
Fan Speed (%)	100	100	100

\*TAP: Tiempo que permanece a la presión indicada.  
Programa empleado para 8 muestras simultáneas

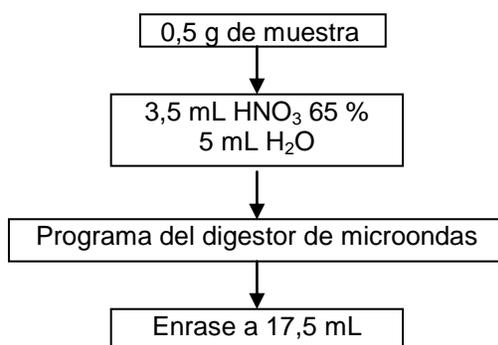
## Sedimentos

Las muestras de sedimentos se tamizaron en seco y se trataron mediante dos procedimientos:

1. Digestión total asistida con un digestor de microondas (Figura 7) para determinar la concentración total de los elementos en el sedimento completo y en las fracciones <210 µm y 500-210 µm, determinándose por diferencia la

concentración en la fracción 2000-500  $\mu\text{m}$ . El programa del digestor de microondas empleado en la digestión total se muestra en la Tabla 14.

2. Extracción secuencial de acuerdo al protocolo BCR-modificado para determinar la fracción disponible de los elementos.



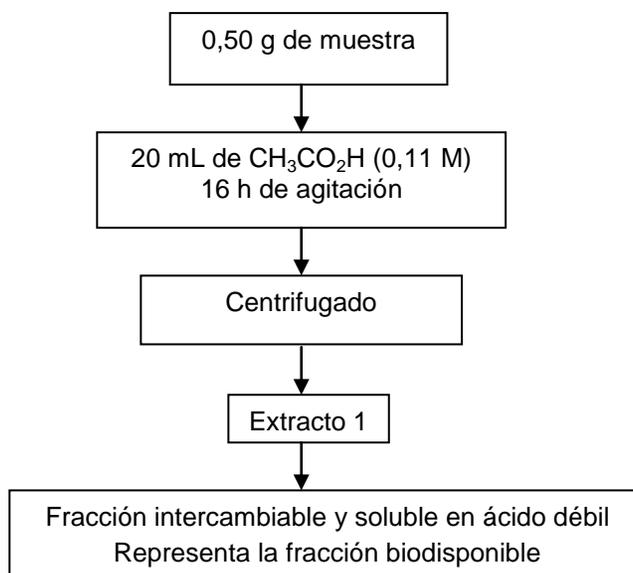
**Figura 7.** Esquema para la digestión total de las muestras de sedimentos marinos

**Tabla 14.** Programa del digestor de microondas para la disolución total de los sedimentos

ETAPA	(1)	(2)	(3)	(4)
Potencia (%)	65	65	65	65
Presión (psi)	40	90	120	150
Tiempo Rampa (min)	05:00	05:00	15:00	08:00
TAP* (min)	05:00	05:00	15:00	08:00
Fan Speed (%)	100	100	100	100

\*TAP: Tiempo que permanece la muestra a la presión indicada  
Programa empleado para la digestión de 8 muestras simultáneas

El proceso de extracción secuencial de los metales en los sedimentos aplicado está basado en el protocolo BCR – modificado (Rauret, G. et al., 1999), del cual sólo se llevó a cabo el primer paso, cuyo procedimiento se muestra en la Figura 8.



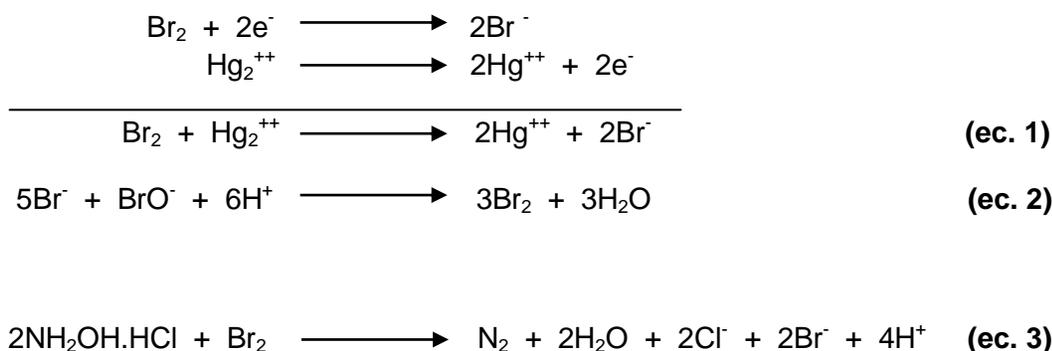
**Figura 8.** Etapa 1 del esquema de extracción secuencial BCR – modificado de metales pesados en muestras de sedimentos (Rauret, G. et al., 1999)

### 4.3.3. Análisis químico

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

La determinación de Hg total mediante CV-AFS contempló dos etapas:

- Oxidación de todas las especies de mercurio a  $\text{Hg}^{2+}$  (ec. 1): consiste en un tratamiento de oxidación previo a la determinación por CV-AFS. La oxidación se llevó a cabo mediante una solución acuosa de KBr (2,38 % m/v) y  $\text{KBrO}_3$  (0,56 % m/v) (ec. 2) (la cual se preparó mezclando 1,190 g de KBr y 0,278 g de  $\text{KBrO}_3$  en 50 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 0,5 g de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  en 5 ml de agua).

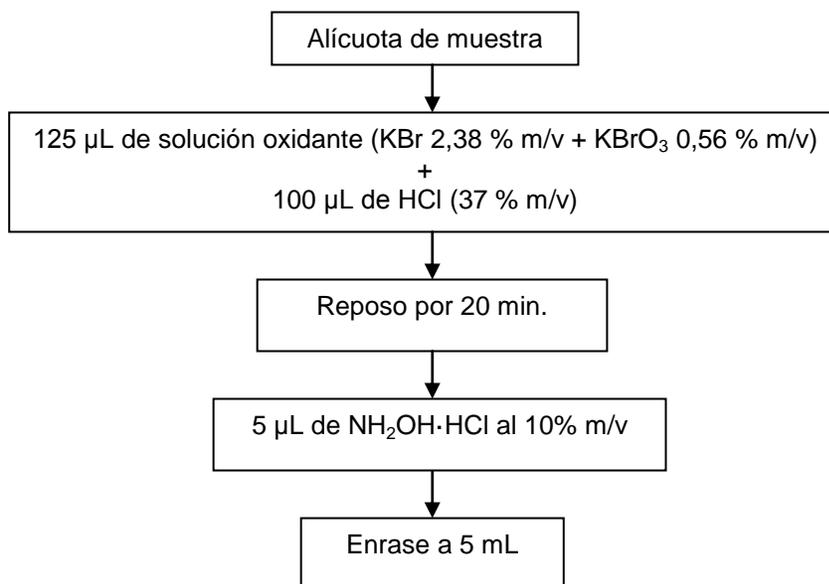


El procedimiento se presenta en la Figura 9.

- b. Generación de vapor frío de  $\text{Hg}^0$ : se llevó a cabo en el equipo de CV-AFS mediante la reducción de la especie  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$ , empleando una solución de  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{HCl}$  (la cual se preparó a partir de 5 g de  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 5 ml de  $\text{HCl}_c$  aforados a 250 ml).

### Determinación simultánea de Cd, Cr, Cu, Ni y Pb mediante ET AAS

El contenido de Cd, Cr, Cu, Ni y Pb en las muestras se determinó de manera simultánea por ET AAS. Para ello se empleó una mezcla de 5  $\mu\text{g}$  de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  + 5  $\mu\text{g}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , denominada modificador universal, como modificador químico y un volumen de inyección de 20  $\mu\text{L}$ . El programa de temperatura empleado para el análisis se muestra en la Tabla 15. La temperatura de atomización aplicada para el análisis de las muestras de algas y esponjas fue optimizada y validada previamente por Urdaneta, M. (2010), y la correspondiente para la determinación del contenido total y biodisponible en los sedimentos fue optimizado por Álvarez, M. et al. (2012). Los factores de dilución aplicados a las muestras se muestran en la Tabla 16.



**Figura 9.** Esquema de la oxidación previa a la determinación de Hg total por CV-AFS

**Tabla 15.** Programa de temperatura para la determinación simultánea de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb por ET AAS (Urdaneta, M. 2010; Álvarez, M. et al., 2012)

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de permanencia (s)	Flujo de Ar (mL min <sup>-1</sup> )
Secado I	110	5	20	250
Secado II	130	5	20	250
Calcinado	300	10	20	250
Enfriamiento	30	1	2	250
Atomización	*	0	5	**
Limpieza	2450	1	3	250

\* Temperatura de atomización (°C): esponjas y algas 2300; sedimentos 2100

\*\* Tiempo de lectura (s): Cd 4,0; Cu 5,0; Cr 5,0; Ni 5,0; Pb 4,0.

### Determinación 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 FAAS, usando la mezcla acetileno-aire. Las condiciones de operación empleadas fueron las indicadas en el manual del equipo, siendo las longitudes de ondas de trabajo: 248,3; 279,5 y 213,9 nm respectivamente.

**Tabla 16.** Factores de dilución aplicados a las muestras para la determinación de Cd, Cr, Cu, Ni y Pb mediante ETAAS

Tipo de muestra	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
Esponjas ( <i>A. compressa</i> )	1, 2, 4	1, 2, 4	1, 2, 4	1, 2, 4	1, 2, 4
Esponjas ( <i>A. fistularis</i> )	1, 6	1, 6	1, 6	1, 6	1, 6
Esponjas ( <i>N. erecta</i> )	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Esponjas ( <i>A. viridis</i> )	3	3	3	3	3
Algas	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Sedimentos fracción total	5, 8	5, 8	5, 8	5, 8	5, 8
Sedimentos 500 - 210 $\mu\text{m}$	5, 10	5, 10	5, 10	5, 10	5, 10
Sedimentos < 210 $\mu\text{m}$	5, 10	5, 10	5, 10	5, 10	5, 10

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

El análisis del contenido metálico se realizó por duplicado empleado las metodologías optimizadas. La técnica cuantitativa empleada fue la curva de calibración externa. Para ello, se utilizaron los intervalos de concentración mostrados en la Tabla 17.

Las metodologías de análisis mediante CV-AFS y ETAAS ya fueron validadas con muestras de referencia certificadas: tejido de ostras (Material certificado NIST – 1566b) (Urdaneta, M. 2010), sedimento lacustre (LKSD4 para concentración total y BCR-701 para fracción biodisponible) (Álvarez, M. et al., 2012), y sedimento marino (Material certificado CRM NCS CD 75305 (t)) (Guaura, G. 2016). La validación en muestras de esponjas fue realizada por Guaura, G. (2016), quien determinó el porcentaje de recuperación aplicando la contaminación de las muestras previo a su disolución, obteniendo resultados entre el 85-115%.

Adicionalmente, se determinaron las figuras de mérito de los métodos: el coeficiente de variación ( $CV = (sdv / \bar{X}) * 100\%$ ) asociado a la precisión; y el límite de detección ( $LOD=3s_B/m$ ) asociado a la sensibilidad; donde  $sdv$  es la desviación estándar

del valor del promedio,  $s_B$  es la desviación del valor promedio de diez lecturas de un blanco, y  $m$  la pendiente de la curva de calibración externa.

**Tabla 17.** Intervalos de concentración empleados para el análisis químico

Analito	Intervalo de concentración*	$\lambda$ (nm)
Cd	0,75 – 6,00	228,8
Cr	1,25 - 10,00	357,9
Cu	12,5 – 150,0	324,8
Fe	0,5 - 10,0	248,3
Hg	0,02 – 0,35	253,7
Mn	0,1 – 4,0	279,5
Ni	12,5 – 100,0	232,0
Pb	2,5 - 20,0	283,3
Zn	0,1 – 1,5	213,9

\*  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Pb;  $\text{mg L}^{-1}$  Fe, Mn y Zn

#### 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.

Se determinaron los índices FE e  $I_{\text{geo}}$ , que dan información sobre el enriquecimiento y nivel del mismo, respectivamente; la determinación del RAC, que provee información específica sobre el nivel de riesgo en base a la fracción biodisponible, no pudo determinarse debido a que no pudieron analizarse las soluciones de la extracción secuencial.

La comparación del contenido metálico dentro de cada región y entre regiones se realizó aplicando Prueba de Contraste: ANOVA de una vía, y pruebas no paramétricas en casos necesarios (Contraste de U de Mann-Whitney o Contraste Rápido de Tukey).

Finalmente, se aplicó el Análisis de Componentes Principales (PCA) y el Análisis de Factores (FA) para establecer las posibles correlaciones entre las variables y los factores determinantes que explican la data obtenida.

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

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

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 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 ( $m_0 = 0,0044/m$ ) y el límite de detección instrumental ( $LOD_i = 3 \text{ sdv}_b/m$ ) y metodológico ( $LOD_m$ ), el cual varía de acuerdo a los diferentes factores de dilución aplicados en el análisis de cada una de las muestras (Tabla 16). Los valores de dichas figuras de mérito se muestran en la Tabla 18. El valor del  $LOD_m$  determinado para cada tipo de muestra se muestra en el Apéndice 1.

**Tabla 18.** Figuras de mérito de las metodologías de análisis empleadas

Elemento	$m^1$	$m_0(\mu\text{g})$	$LOD_i^2$	$LOD_m^3$	Técnica analítica
Cd	0,0302	2,9	0,06	0,2 - 3,6	ET AAS
Cr	0,0096	9,2	0,17	0,6 - 10,3	ET AAS
Cu	0,0039	22,4	1,04	3,6 - 41,5	ET AAS
Fe	0,0616	-	23,3	272 - 1396	FAAS
Hg	0,0816	-	0,006	0,008 - 0,076	CV AFS
Mn	0,1361	-	11,4	132 - 681	FAAS
Ni	0,0029	29,9	0,33	1,1 - 19,5	ET AAS
Pb	0,0012	74,6	0,84	2,9 - 50,3	ET AAS
Zn	0,3079	-	4,8	56 - 287	FAAS

<sup>1</sup> $m$  en  $A/(\text{mg L}^{-1})^{-1}$  para Fe, Mn y Zn y  $A/(\mu\text{g L}^{-1})^{-1}$  para el resto de los elementos

<sup>2</sup> $LOD_i$  en  $\mu\text{g L}^{-1}$

<sup>3</sup> $LOD_m$  en  $\mu\text{g Kg}^{-1}$

Como figura de mérito de la precisión, se determinó el coeficiente de variación ( $CV = (\text{sdv}/\bar{X}) \times 100\%$ ). La precisión obtenida para el análisis de réplicas independientes de las muestras, Apéndice 2, indica que la precisión de la concentración de las muestras de algas y esponjas está determinada por la homogeneidad de las muestras

liofilizadas (1-7 por ciento para algas y entre 1-6 por ciento para esponjas), mientras que la homogeneidad de las muestras de sedimentos es mejor y presenta una reproducibilidad comparable a soluciones acuosas de patrones. Caso particular es el del Hg, donde las bajas concentraciones determinadas en todas las muestras implican criterios de homogeneidad más estrictos.

Adicionalmente, las ecuaciones correspondientes a las curvas de calibración obtenidas para cada elemento se muestran en el Apéndice 3.

## 5.2. Análisis de las muestras

Los intervalos de concentración obtenidos para los elementos determinados en las muestras se presentan en la Tabla 19. Se descartaron tres (3) muestras en las que se obtuvieron valores considerados anómalos respecto a su tipo de muestra: una muestra de esponja *A. viridis* de la localidad 9, región P.N. Morrocoy, donde se obtuvo un valor elevado de Pb; una muestra de esponja *A. compressa* de la localidad 4, región Isla de Aves, con un contenido elevado de Cr; y una muestra de alga *D. ciliolata* de la localidad 6, región Isla de Aves, con contenidos elevados de Zn, Pb, Fe y Cu (Apéndice 4). Los resultados obtenidos para cada una de las muestras analizadas se muestran en los Apéndices 5, 6 y 7.

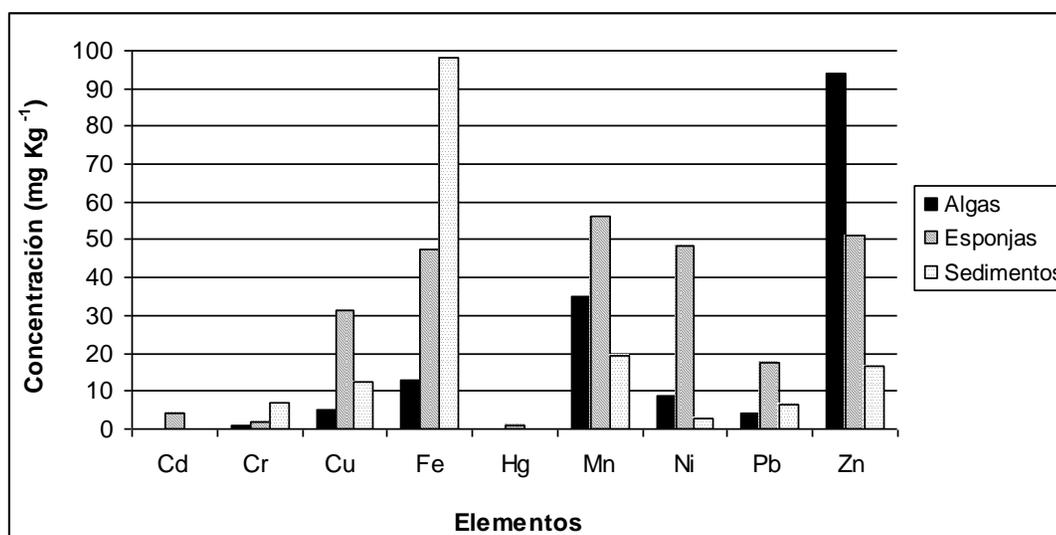
En los tres tipos de muestra, se encontraron en mayor concentración el Fe, Mn y Zn, elementos mayoritarios en la naturaleza y macronutrientes; y con menor concentración el Cd, Hg, Ni y Pb, elementos más tóxicos. En la Figura 10 se aprecia el orden de concentración total de los elementos, en los sedimentos:  $Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > Cd > Hg$ ; en esponjas:  $Fe > Mn > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd > Cr > Hg$ ; y en algas:  $Fe > Zn > Mn > Ni > Cu > Pb > Cr > Cd > Hg$ .

En la Figura 11 se muestran los biplots obtenidos en el análisis de componentes principales (PCA) realizado para el conjunto de toda la data proveniente de todos los

**Tabla 19.** Concentración de metales en cada tipo de muestra (mg Kg<sup>-1</sup>)\*

	n	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Sedimentos</b>										
Todos	5	<b>0,01 - 0,09</b> (0,06)	<b>1,3 - 7,0</b> (3,2)	<b>0,4 - 12,3</b> (6,6)	<b>38 - 1078</b> (40)	<b>0,007 - 0,029</b> (0,009)	<b>16,7 - 19,2</b> (18,9)	<b>1,45 - 2,76</b> (2,37)	<b>1,0 - 6,5</b> (2,8)	<b>3,0 - 16,8</b> (13,9)
Isla de Aves	2	0,06 - 0,09 (0,08)	3,0 - 3,2 (3,1)	9,0 - 12,0 (10,5)	38 - 40 (39)	0,009 - 0,029 (0,019)	18,0 - 19,2 (18,6)	2,0 - 2,2 (2,1)	2,6 - 3,0 (2,8)	5,4 - 14,0 (9,7)
P.N.A. Los Roques	1	ND	1,34 ± 0,01	0,4 ± 0,3	40 ± 1	0,009 ± 0,002	16,7 ± 0,2	1,45 ± 0,01	1,02 ± 0,02	3,01 ± 0,01
P.N. Morrocóy	2	0,01 - 0,01 (0,01)	5,8 - 7,0 (6,4)	2,5 - 6,6 (4,6)	1043 - 1078 (1061)	0,007 - 0,009 (0,008)	18,9 - 18,9 (18,9)	2,5 - 2,8 (2,7)	4,7 - 6,5 (5,6)	14,1 - 16,8 (15,5)
<b>Esponjas</b>										
Todas	68	<b>0 - 4,04</b> (0,93)	<b>0,05 - 1,77</b> (0,50)	<b>1,5 - 31,4</b> (7,7)	<b>39 - 522</b> (110)	<b>0,04 - 0,90</b> (0,12)	<b>4,2 - 56,4</b> (25,8)	<b>0,13 - 48,25</b> (4,09)	<b>0,11 - 17,57</b> (1,23)	<b>9 - 51</b> (22)
Isla de Aves	34	0,39 - 4,04 (1,57)	0,05 - 1,11 (0,40)	3,3 - 31,4 (9,0)	39 - 187 (80)	0,04 - 0,90 (0,09)	7,1 - 31,6 (19,3)	1,0 - 48,2 (4,8)	0,15 - 2,05 (0,99)	9 - 51 (18)
P.N.A. Los Roques	20	0 - 1,01 (0,79)	0,16 - 1,13 (0,42)	1,5 - 11,0 (5,5)	44 - 231 (117)	0,05 - 0,90 (0,16)	29,8 - 53,3 (47,2)	0,1 - 23,7 (10,3)	0,11 - 2,70 (1,27)	16 - 50 (25)
P.N. Morrocóy	14	0,42 - 1,16 (0,67)	0,64 - 1,77 (1,20)	3,6 - 8,5 (4,3)	173 - 522 (358)	0,09 - 0,17 (0,12)	4,2 - 56,4 (14,6)	0,7 - 1,4 (0,9)	6,3 - 17,6 (10,4)	25 - 42 (33)
<b>Algas</b>										
Isla de Aves	8	<b>0,12 - 0,18</b> (0,14)	<b>0,31 - 1,02</b> (0,41)	<b>2,0 - 5,0</b> (2,9)	<b>73 - 141</b> (81)	<b>0,03 - 0,08</b> (0,05)	<b>22,3 - 34,9</b> (26,6)	<b>3,0 - 8,9</b> (4,6)	<b>0,23 - 4,03</b> (1,69)	<b>3,2 - 93,9</b> (10,1)

\*Intervalo de concentración y mediana entre paréntesis; ND= no detectable; En esponjas y algas la concentración es sobre materia seca



\*La concentración de Fe que se muestra es [Fe]/11.

**Figura 10.** Concentración de los elementos por muestra (mg Kg<sup>-1</sup>)\*

tipos de muestras analizadas. El estudio arrojó tres componentes principales que explican el 74% de la variabilidad de la data ( $P \geq 0,05$ ) (Apéndices 8 y 9). En estos gráficos se observa en el PCA 1 vs. PCA 2 la correlación entre los elementos Fe, Pb y Cr, asociada a las muestras de sedimentos y de la especie de esponja *A. viridis* en la región P.N. Morrocoy; en el PCA 1 vs. PCA 2 la correlación entre los elementos Ni, Cu, Cd y Hg asociada a las muestras de la especie de esponja *A. fistularis* en la región Isla de Aves; y en el PCA 3 la correlación entre el Mn y el Zn asociada a las muestras de *N. erecta*, en las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques, y a las muestras de algas *D. ciliolata* de la región Isla de Aves. Estas asociaciones reflejan las muestras donde los elementos correlacionados se encuentran en mayor concentración. Las muestras de sedimentos de las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques, donde se encontraron las menores concentraciones de Zn y Mn, se ubican en posición opuesta a la correlación entre el Zn y el Mn en el PCA 3.

## Sedimentos

## Distribución granulométrica

Las muestras de sedimentos presentaron la distribución granulométrica mostrada en la Tabla 20 y Figura 12. Granulométricamente, los sedimentos de la región Isla de Aves difirió de los de las otras regiones y presentó el menor porcentaje de la fracción <210  $\mu\text{m}$  y el mayor porcentaje de la fracción de 500 - 210  $\mu\text{m}$ . Las regiones P.N.A. Los Roques y P.N. Morrocoy presentaron porcentajes comparables de la fracción <210  $\mu\text{m}$  y 500 - 210  $\mu\text{m}$ . Esta diferencia podría relacionarse con la profundidad del muestreo de los sedimentos, sin embargo, en la región P.N. Morrocoy donde el muestreo se realizó a la menor profundidad se obtuvieron porcentajes en la fracción <210  $\mu\text{m}$  comparables y menores a los obtenidos en profundidades similares o mayores.

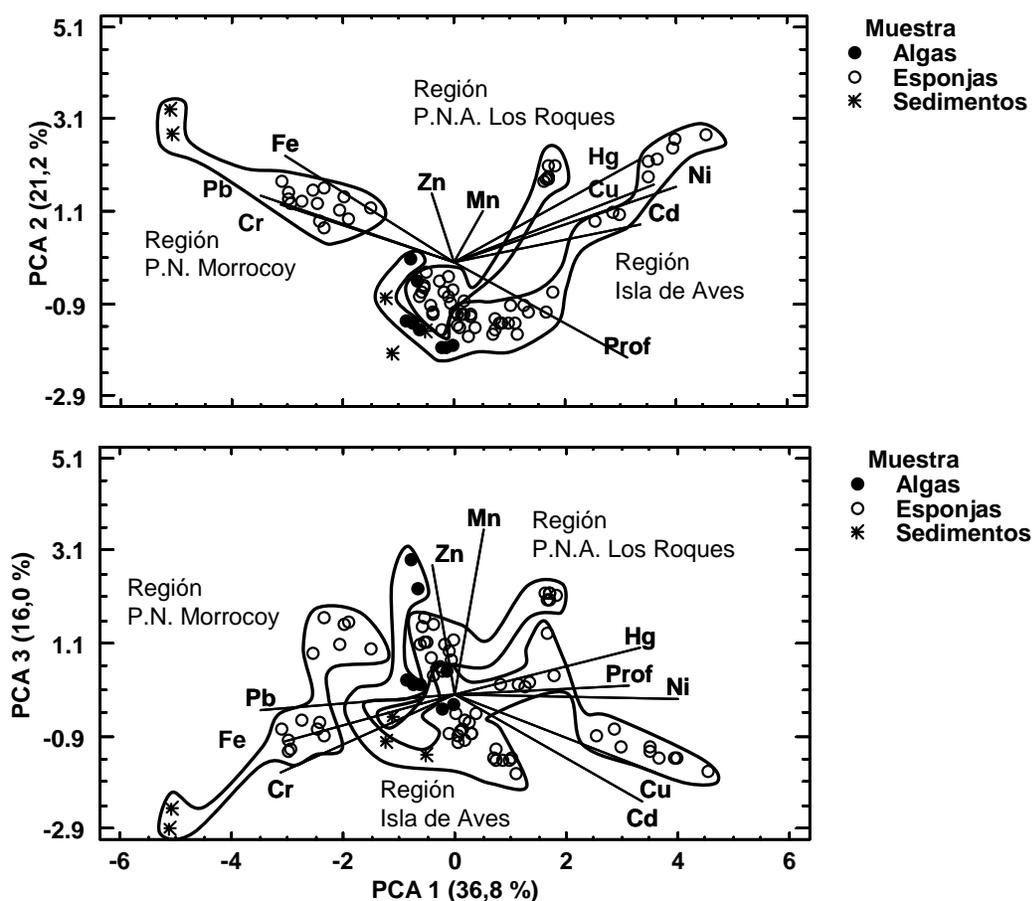
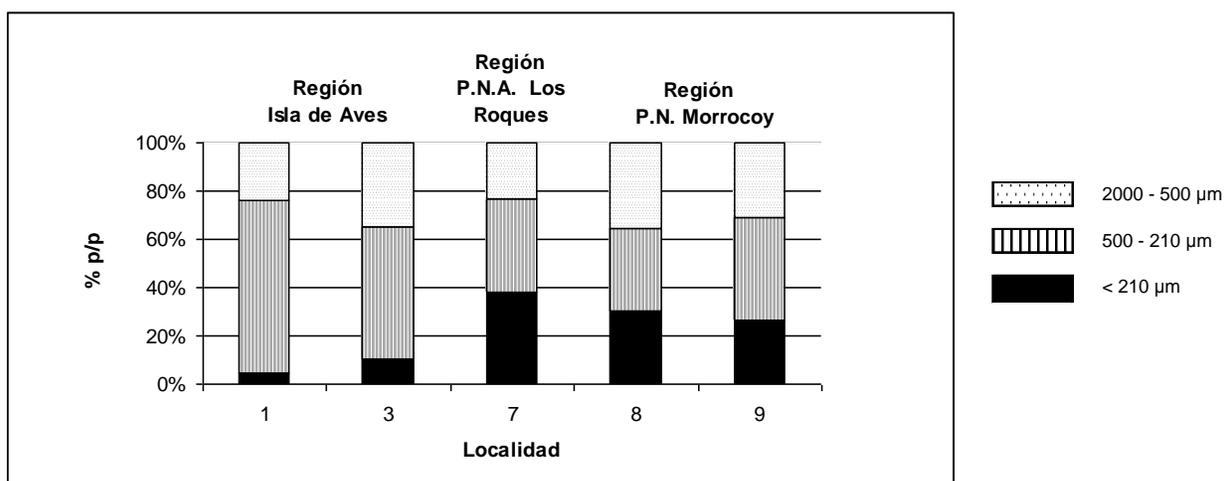


Figura 11. Biplot de los componentes principales para todas las muestras

La diferencia en la granulometría pudiera estar relacionada con diferencias litogeoquímicas de las regiones, por lo que, parte de la fracción fina de esta última región puede deberse a efectos de la actividad humana.

**Tabla 20.** Composición granulométrica de las muestras de sedimentos (%p/p)

Localidad	Prof. (m)	2000 - 500 $\mu\text{m}$	500 - 210 $\mu\text{m}$	< 210 $\mu\text{m}$	Detalle < 210 $\mu\text{m}$		
					210 - 125 $\mu\text{m}$	125 - 63 $\mu\text{m}$	< 63 $\mu\text{m}$
<b>Región Isla de Aves</b>							
1	10	23,9	71,8	4,4	4,0	0,3	0,1
3	18	34,9	54,9	10,3	8,4	1,2	0,7
<b>Región P.N.A. Los Roques</b>							
7	9,5	23,0	38,8	38,2	17,5	14,0	6,7
<b>Región P.N. Morrocoy</b>							
8	1,3	36,0	34,0	30,3	15,1	9,0	6,2
9	1,3	31,1	42,2	26,7	8,7	6,3	11,7



**Figura 12.** Composición granulométrica de los sedimentos

## Concentración de metales

La Tabla 21 presenta los intervalos de concentración determinados en los sedimentos en las regiones de estudio, así como los valores reportados por otros autores. Las concentraciones totales de Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn, así como su concentración y distribución porcentual en cada fracción granulométrica se muestran en la Tabla 22. La distribución porcentual de los elementos por fracción granulométrica de los sedimentos es mostrada en la Figura 13. De acuerdo a los resultados de la distribución porcentual de los elementos, se deduce que existió contaminación en la determinación de Cu y Zn en la fracción fina <210  $\mu\text{m}$  de dos muestras, la correspondiente a la región P.N.A. Los Roques (localidad 7) y una del P.N. Morrocoy (localidad 9).

En la Figura 14 se puede apreciar el diagrama de cajas y bigotes obtenido para las muestras de sedimentos analizadas (5 muestras), donde la región Isla de Aves presentó las concentraciones totales mayores ( $P \leq 0,05$ ) de Cd y Cu, y la región P.N. Morrocoy presentó las concentraciones totales mayores de Cr, Fe, Ni y Pb; la concentración de Mn resultó mayor y comparable en estas dos regiones; y la de Mn y Zn fue comparable en las tres regiones. La concentración de Hg fue mayor en la región Isla de Aves, sin embargo, debido a la gran dispersión de los datos no se determinaron diferencias significativas entre las regiones. La región P.N.A. Los Roques presentó las concentraciones totales menores de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn.

En la región Isla de Aves se analizaron sedimentos de dos localidades situadas al oeste (localidad 1) y noroeste de la isla (localidad 3). Excepto para Cd y Cu, la concentración total promedio obtenida para los elementos se encontró por debajo de los valores reportados por Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961) para rocas carbonáticas y sedimentos carbonáticos de mar profundo (Tabla 21), lo que indicaría que los sedimentos no presentan exposición antrópica. Las concentraciones determinadas para Cd y Cu fueron mayores que las señaladas por Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961), y

**Tabla 21.** Concentración de metales determinada en los sedimentos y valores reportados<sup>1</sup>

Referencia	Región	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Este trabajo	Isla de Aves	0,06 – 0,09	3,0 - 3,2	9 – 12	38 - 40	0,009 – 0,029	18,0 - 19,2	2,0 - 2,2	2,6 - 3,0	5 - 14
	P.N.A. Los Roques	<LOD	1,3 ± 0,1	0,4 ± 0,3	40 ± 1	0,009 ± 0,002	16,7 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1
	P.N. Morrocoy	<LOD - 0,01	5,8 - 7,0	2,5 - 6,6	1043 - 1078	0,007 – 0,009	18,9	2,5 - 2,8	4,7 - 6,5	14 - 17
Guaura, G. 2016	Isla de Aves	0,05 – 0,13	1,0 - 2,6	39 – 166	65 - 113	0,008 – 0,014		1,6 - 1,7	2,6 - 16,3	13,4 - 36,7
Rotundo, F. 2018	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
	Píritu, P.N. Mochima	0,009 - 0,15	1,2 - 7,8	4,2 – 13	447 - 1354	0,013 – 0,054	93 - 142	0,5 - 7,0	1,0 - 3,0	13 - 50
Fuentes, M., et al. 2010	Golfo de Cariaco, Edo. Sucre	<LOD - 5,00		<LOD - 42,18			6,31 – 80,29	3,29 - 24,58	1,67 - 60,41	25,13 - 104,57
Márquez, A., et al. 2008	Laguna de Unare, Edo. Anzoátegui	1,51	51,69	41,13			516,37	52,41	29	127,49
García, E., et al. 2008	P.N. Morrocoy	0,20 – 1,95	5,90 - 44,76	2,00 - 15,56		0,007 – 0,067		1,03 - 14,24	1,00 - 34,02	1 - 443
García, E., et al. 2011	P.N. Morrocoy	0,9 - 25,8	3,5 - 26,7	1,5 - 43,7		0,005 – 0,185			9,6 - 53,2	0,3 - 173,7
Ávila, H., et al. 2010	Lago de Maracaibo, Edo. Zulia		39,5 ± 25,5	27,1 ± 15,2				65,3 ± 32,4	60,6 ± 20,7	
ECMDIP, 2007 <sup>2</sup>	(REL)	0,32	30	11		0,051		ND	18	70
EPA, 2013		0,6	36	28				19	37	98
Camposano, L. et al., 2005	Isla de Aves		<100 - 227	< 40 – 286	979 - 1329	< 5 - 81	97 - 200	< 70 – 4998	16 -107	< 20 - 207
Turekian y	(RCS)	0,035	11	4	3800	0,04	1100	20	9	20
Wedepohl, 1961 <sup>3</sup>	(SCMP)	0,0X	11	30	9000	0,0x	1000	30	9	35
NOAA, 2008 <sup>4</sup>	(TEL)	0,68	52,3	18,7		0,13		15,9	30,24	124

<sup>1</sup>Concentración expresada en mg Kg<sup>-1</sup>

<sup>2</sup>Environment Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du (2007), (Medio Ambiente de Canadá y el Ministerio de Desarrollo Sostenible, Medio Ambiente y Parques). REL: nivel de efecto inusual; ND: no determinado.

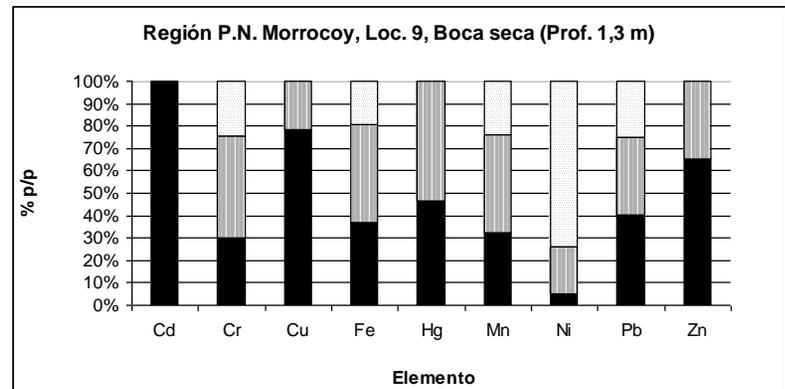
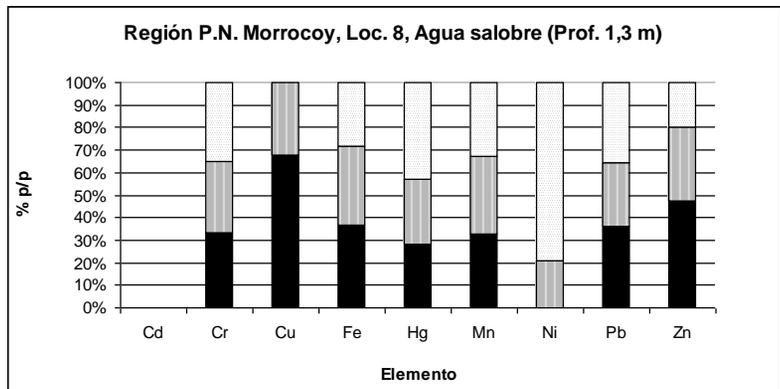
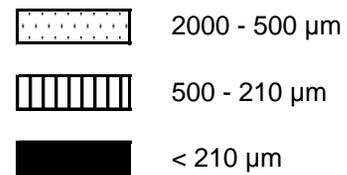
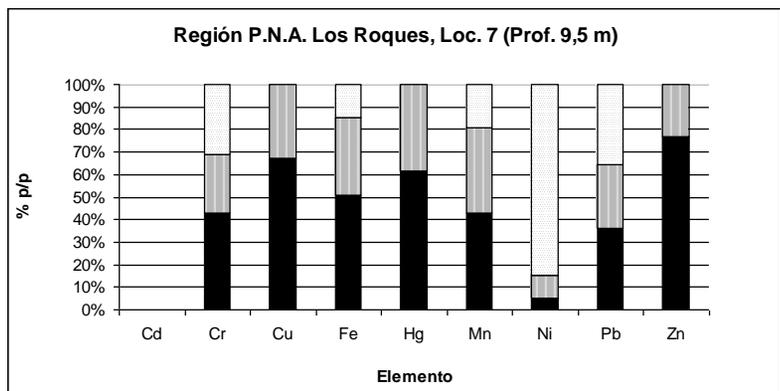
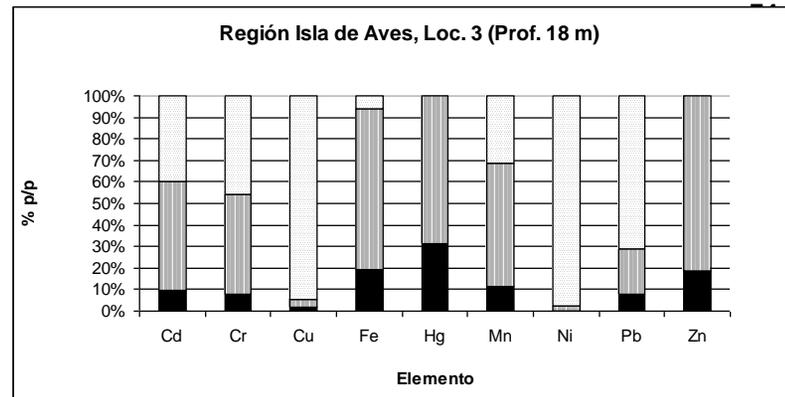
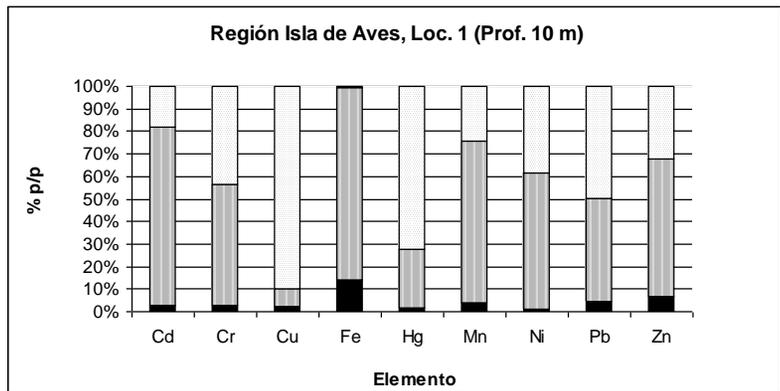
<sup>3</sup>RCS: rocas carbonáticas sedimentarias; SCMP: sedimentos carbonáticos de mar profundo.

<sup>4</sup>TEL: concentración de efecto umbral

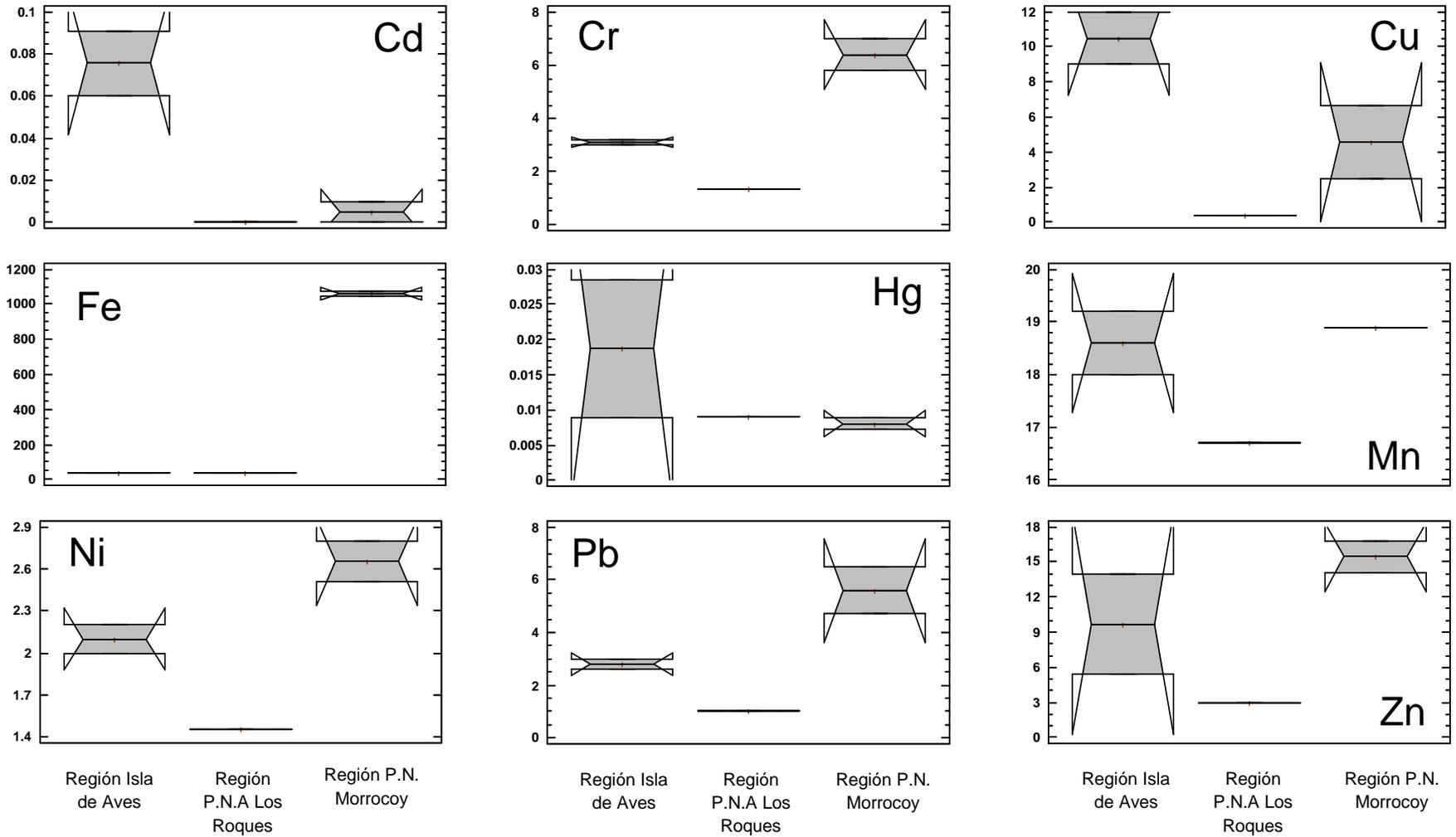
**Tabla 22.** Concentración de metales en los sedimentos y sus fracciones granulométricas\*  
Distribución porcentual entre paréntesis (% p/p)

Fracción (µm)	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Región Isla de Aves</b>									
<b>Prof. 10 m</b>	<b>Localidad 1</b>								
<b>TOTAL</b>	<b>0,091 ± 0,005</b>	<b>3,19 ± 0,01</b>	<b>9,0 ± 0,1</b>	<b>40 ± 8</b>	<b>0,029 ± 0,001</b>	<b>18,0 ± 0,2</b>	<b>2,2 ± 0,1</b>	<b>2,61 ± 0,02</b>	<b>14 ± 2</b>
2000 – 500	0,07 ± 0,01 (18)	5,8 ± 0,7 (44)	34 ± 7 (90)	1,0 ± 0,3 (1)	0,09 ± 0,03 (73)	18,5 ± 0,3 (25)	4 ± 3 (39)	5 ± 3 (50)	19 ± 3 (33)
500 – 210	0,10 ± 0,02 (79)	2,4 ± 0,3 (53)	1,03 ± 0,02 (8)	48 ± 4 (86)	0,010 ± 0,002 (26)	17,9 ± 0,1 (71)	2 ± 1 (60)	1,7 ± 0,8 (46)	11,8 ± 0,3 (61)
<210	0,055 ± 0,003 (3)	2,1 ± 0,1 (3)	4,2 ± 0,9 (2)	126 ± 34 (14)	0,012 ± 0,004 (2)	17,4 ± 0,2 (4)	0,5 ± 0,1 (1)	2,8 ± 0,9 (5)	21,28 ± 0,05 (7)
<b>Prof. 18 m</b>	<b>Localidad 3</b>								
<b>TOTAL</b>	<b>0,06 ± 0,01</b>	<b>3,0 ± 0,3</b>	<b>12 ± 11</b>	<b>38 ± 1</b>	<b>0,009 ± 0,001</b>	<b>19,2 ± 0,3</b>	<b>2 ± 1</b>	<b>3 ± 2</b>	<b>5,40 ± 0,04</b>
2000 – 500	0,07 ± 0,03 (40)	3,9 ± 0,7 (46)	33 ± 30 (95)	7 ± 2 (6)	ND	17,3 ± 0,6 (31)	7 ± 4 (98)	6 ± 3 (71)	ND
500 – 210	0,05 ± 0,01 (51)	2,51 ± 0,08 (46)	0,8 ± 0,1 (4)	51 ± 17 (75)	0,012 ± 0,006 (73)	20,1 ± 0,6 (58)	0,11 ± 0,05 (3)	1,1 ± 0,1 (21)	8 ± 3 (82)
<210	0,05 ± 0,02 (10)	2,3 ± 0,3 (8)	2,17 ± 0,02 (2)	71 ± 9 (19)	0,03 ± 0,02 (33)	20,9 ± 0,1 (11)	ND	2,03 ± 0,01 (8)	9,7 ± 0,2 (19)
<b>Región P.N.A. Los Roques (Prof. 9,5 m)</b>									
	<b>Localidad 7</b>								
<b>TOTAL</b>	<b>ND</b>	<b>1,336 ± 0,002</b>	<b>0,4 ± 0,3</b>	<b>40 ± 1</b>	<b>0,009 ± 0,002</b>	<b>16,7 ± 0,2</b>	<b>1,50 ± 0,01</b>	<b>1,02 ± 0,02</b>	<b>3,005 ± 0,009</b>
2000 – 500	ND	1,8 ± 0,3 (31)	ND	26 ± 1 (15)	ND	14,0 ± 0,2 (19)	5 ± 1 (85)	1,6 ± 0,1 (36)	ND
500 – 210	ND	0,91 ± 0,03 (27)	1,13 ± 0,06 (110)	35,3 ± 0,1 (34)	0,010 ± 0,006 (43)	16,3 ± 0,1 (38)	0,38 ± 0,07 (10)	0,74 ± 0,06 (28)	3,05 ± 0,04 (39)
<210	ND	1,5 ± 0,2 (43)	2,4 ± 0,1 (225)	53 ± 2 (51)	0,016 ± 0,008 (70)	18,6 ± 0,1 (43)	0,20 ± 0,03 (5)	0,96 ± 0,03 (36)	10 ± 6 (130)
<b>Región P.N. Morrocoy (Prof. 1,3 m)</b>									
<b>Agua salobre</b>	<b>Localidad 8</b>								
<b>TOTAL</b>	<b>0,010 ± 0,005</b>	<b>5,8 ± 0,7</b>	<b>2,5 ± 0,9</b>	<b>1043 ± 12</b>	<b>0,0072 ± 0,0003</b>	<b>18,9 ± 0,2</b>	<b>2,51 ± 0,05</b>	<b>6,5 ± 0,1</b>	<b>14,11 ± 0,06</b>
2000 – 500	ND	5,7 ± 0,7 (35)	ND	825 ± 32 (28)	0,009 ± 0,001 (43)	17,2 ± 0,5 (33)	5,5 ± 0,4 (79)	6,4 ± 0,4 (36)	7,8 ± 0,2 (20)
500 – 210	ND	5,36 ± 0,07 (32)	2,65 ± 0,03 (36)	1069 ± 4 (35)	0,0061 ± 0,0008 (29)	19,3 ± 0,1 (35)	1,6 ± 0,1 (21)	5,5 ± 0,1 (29)	13,6 ± 0,2 (33)
<210	ND	6,3 ± 0,1 (33)	6,2 ± 0,1 (76)	1272 ± 47 (37)	0,0067 ± 0,0002 (29)	20,5 ± 0,5 (33)	ND	7,7 ± 0,5 (36)	22,1 ± 0,2 (48)
<b>Boca seca</b>	<b>Localidad 9</b>								
<b>TOTAL</b>	<b>ND</b>	<b>7,0 ± 0,3</b>	<b>6,62 ± 0,02</b>	<b>1078 ± 98</b>	<b>0,0089 ± 0,0004</b>	<b>18,9 ± 0,1</b>	<b>2,8 ± 0,5</b>	<b>4,7 ± 0,4</b>	<b>16,8 ± 0,5</b>
2000 – 500	ND	5,5 ± 0,3 (24)	ND	675 ± 68 (20)	ND	14,6 ± 0,2 (24)	7 ± 3 (74)	3,8 ± 0,3 (25)	ND
500 – 210	ND	7,5 ± 0,3 (46)	6,0 ± 0,2 (39)	1115 ± 47 (44)	0,012 ± 0,006 (55)	19,6 ± 0,1 (44)	1,40 ± 0,04 (22)	3,85 ± 0,09 (35)	15,7 ± 0,4 (40)
<210	0,13 ± 0,6	7,87 ± 0,01 (30)	34,8 ± 0,6 (140)	1489 ± 18 (37)	0,016 ± 0,004 (48)	22,8 ± 0,3 (32)	0,5 ± 0,2 (5)	7,0 ± 0,2 (40)	47,1 ± 0,9 (75)

\*Concentración en mg Kg<sup>-1</sup>; ND= no detectable



**Figura 13.** Distribución porcentual de los metales por fracción granulométrica y localidad



**Figura 14.** Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de los elementos en los sedimentos de las tres regiones. Concentraciones en mg Kg<sup>-1</sup>

para el Cu fueron superiores al valor considerado como nivel de efecto inusual (REL) por el Medio Ambiente de Canadá (ECMDIP) (2007). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Guaura, G. (2016) y Rotundo, F. (2018) en sedimentos en diferentes localidades de Isla de Aves, lo cual fue atribuido a una anomalía litogeoquímica, posiblemente relacionada con la actividad volcánica de la zona. Adicionalmente, los sedimentos presentan concentraciones de Fe y Mn muy inferiores a los señalados por Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961) y concuerdan con los de Guaura, G. (2016) y Rotundo, F. (2018) por lo que podría estar relacionado con concentraciones litogeoquímicas de la zona.

Respecto a otros trabajos realizados en la misma región, las concentraciones obtenidas para Cr, Hg, Ni y Pb se encontraron dentro de los intervalos, mientras que para Cu, Fe, Mn y Zn estuvieron por debajo de los obtenidos por Guaura, G. (2016) y Rotundo, F. (2018); y la de Cd fue ligeramente superior que la determinada por Rotundo, F. (2018) y dentro del intervalo de Guaura, G. (2016) (Tabla 21).

Ambas localidades muestreadas de la región Isla de Aves presentaron concentraciones comparables de Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Pb; y en la localidad 1, al oeste de la isla, se determinaron las concentraciones mayores de Cd, Hg y Zn (Tabla 22). Rotundo, F. (2018), obtuvo concentraciones comparables de Cu y Hg en las localidades analizadas en su trabajo ubicadas al suroeste (cerca de la localidad 1 en este trabajo), sur y este de la isla.

En la región P.N.A. Los Roques, las concentraciones determinadas para todos los elementos fueron menores que los valores reportados por Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961) (Tabla 21) para rocas carbonáticas y sedimentos carbonáticos de mar profundo, lo que indicaría que los sedimentos no presentan alguna contaminación por exposición antrópica. Las concentraciones obtenidas para todos los elementos en esta región fueron menores que en las otras regiones (Tabla 22).

En la región P.N. Morrocoy, se analizaron sedimentos de dos localidades. A pesar de tratarse de una zona expuesta a la influencia antropogénica, debido a su cercanía del Complejo Petroquímico Morón y a la constante afluencia turística, la concentración obtenida para todos los elementos se encontró por debajo de los valores considerados como nivel de efecto inusual (REL) por el Medio Ambiente de Canadá (ECMDIP) (2007) y concentración de efecto umbral (TEL) por NOAA (2008); por debajo de los valores reportados para sedimentos marinos por EPA (2007), y para rocas carbonáticas sedimentarias y sedimentos carbonáticos de mar profundo por Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961) (Tabla 21). La concentración obtenida para Cu se encontró por encima de los valores reportados por estos últimos autores para rocas carbonáticas sedimentarias.

En esta región, las concentraciones obtenidas para Cr, Cu y Zn resultaron mayores en la localidad 9 mientras que la obtenida para Pb resultó mayor en la localidad 8 y las de Fe, Hg, Mn y Ni resultaron comparables entre ambas localidades (Tabla 22).

En comparación a los resultados señalados por García, E., et al. (2008) y (2011) para sedimentos muestreados en la región del P.N. Morrocoy durante los períodos 1995-1997 (2008) y 2000-2001 (2011), las concentraciones obtenidas para Cd y Cr fueron menores y las de Cu, Hg, Ni, Pb y Zn, dentro del intervalo determinado por García, E., et al. (2008). Por otra parte, las de Cd y Pb resultaron menores y las de Cr, Cu, Hg y Zn menores o dentro del intervalo de las reportadas por García, E., et al. (2011) en la categoría de “sitios expuestos”, localidades muy cercanas a las muestreadas en este trabajo. Es importante destacar que las concentraciones superiores de los intervalos determinados por García, E., et al. (2008) y (2011) para todos los elementos son mayores que las determinadas en este trabajo (entre 2 y 10 veces para Cr, Cu, Ni, Pb y Zn; para Hg entre 10 y 20 veces y para el Cd la diferencia es mayor de 200 veces). El aumento de la concentración en los sedimentos entre los dos muestreos de García, E., et al. (2008) y (2011) fue relacionado con un evento de

precipitación anómalo ocurrido a finales de 1999 y/o al aumento de entrada natural y antropogénica de Cd debido a la producción de fertilizantes en la región. En nuestro caso, la disminución significativa en la concentración de los elementos sólo puede atribuirse a una disminución importantísima de una afectación antrópica que no puede relacionarse solamente al uso de fertilizantes, puesto que afecta a todos los elementos. Lamentablemente, García, E., et al. (2008) y (2011) no aporta datos para los elementos Fe y Mn, mayoritarios en los sedimentos, que pudieran dar luces a otras explicaciones.

Respecto a la concentración de los elementos en la fracción <210  $\mu\text{m}$ , las regiones que presentaron el mayor porcentaje p/p de esta fracción también presentaron la mayor concentración porcentual de los elementos, esto es, la región P.N.A. Los Roques seguida por la región P.N. Morrocoy (Tabla 22). El Cd y el Ni no fueron detectables en algunas muestras de estas regiones. De acuerdo a los resultados de la fracción <210  $\mu\text{m}$ , la región Isla de Aves presentó la concentración mayor de Hg; la región P.N. Morrocoy presentó las concentraciones mayores de Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn; mientras que la región P.N.A. Los Roques presentó las concentraciones menores de Cr, Fe y Pb. La concentración de Mn resultó comparable en las tres regiones. Adicionalmente, en esta fracción se presentó el enriquecimiento de Fe, Hg, Mn, Pb y Zn en la región Isla de Aves; de Cu, Fe, Hg, Mn y Zn en la región P.N.A. Los Roques; y de todos los elementos, excepto Ni, en la región P.N. Morrocoy. Aunque los sedimentos no se encuentran contaminados, este enriquecimiento en la fracción fina indica un efecto antrópico importante a tener en cuenta, sobre todo en las regiones donde el porcentaje de fracción fina es mayor.

Debido a que la liteogeoquímica de las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques es de tipo carbonático y las tres regiones están formadas en gran medida por material coralino, los datos empleados como referencia para el cálculo del Factor de Enriquecimiento (FE) fueron los de Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961) para rocas carbonáticas sedimentarias (RCS) y sedimentos carbonáticos de mar profundo (SCMP).

Los valores de FE obtenidos ( $FE=C_M/C_R$ ) son menores de dos para casi todos los elementos en los sedimentos de las tres regiones (Apéndice 10), lo que indica una deficiencia de enriquecimiento (Sutherland, R., 2000) en las tres regiones. Salen de esta condición los valores de FE determinados para los sedimentos de la región Isla de Aves, en particular para el Cd en la localidad 1 y para el Cu en ambas localidades, donde los valores de FE indicarían un enriquecimiento moderado. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Rotundo, F. (2018) para Cu en la misma región.

Teniendo en cuenta las posibles anomalías en la composición litogeoquímica de los sedimentos de la región Isla de Aves, se determinaron los valores de FE normalizando la data por la concentración del elemento Fe ( $FE = (C_e/C_{Fe})_M / (C_e/C_{Fe})_R$ ). Los valores obtenidos (Apéndice 11) son muy elevados e indican que los sedimentos de la región Isla de Aves presentarían un enriquecimiento significativo y extremadamente alto con la mayoría de los elementos (Sutherland, R., 2000). En la región P.N.A. Los Roques, aunque los valores de FE son menores, conducen a conclusiones similares. En ambos casos, los resultados son consecuencia de las bajas concentraciones de Fe determinadas en los sedimentos de estas regiones respecto a los valores empleados como referencia señalados por Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961), por lo que los resultados no se consideran representativos. En el caso de la región P.N. Morrocoy, donde las concentraciones de Fe determinadas están en el orden de los valores de referencia, los resultados del FE indicarían niveles de enriquecimiento moderado de Cr y Cu en la localidad 9 y de Pb y Zn en ambas localidades.

El Índice de Geoacumulación ( $I_{geo}$ ) fue determinado para todos los sedimentos y se obtuvieron, para la mayoría de los elementos, valores negativos en las tres regiones de estudio (Apéndice 12), lo cual refleja una ausencia de contaminación en los sedimentos analizados. La excepción fueron los valores entre 0,1 y 1,0 obtenidos para los elementos Cd y Cu en los sedimentos de la región Isla de Aves y para el Cu en los sedimentos de la localidad 9 de la región P.N. Morrocoy. De acuerdo a estos valores del  $I_{geo}$ , los sedimentos señalados se encuentran de no contaminados a moderadamente

contaminados con los elementos indicados. En el caso de la región Isla de Aves se sugiere que se trata de una anomalía litogeoquímica en vez de contaminación de los sedimentos. En particular para el Cu, los resultados obtenidos para el *I*geo concuerdan con los reportados por Rotundo, F. (2018) en muestras de la misma región muestreadas en el año 2014.

También se determinó la fracción biodisponible de los elementos correspondiente a la concentración de los elementos extraídos en la primera etapa del esquema de extracción secuencial del protocolo BCR-modificado (Rauret, G. et al., 1999). Este análisis se realizó tanto en las muestras de sedimentos totales como en sus diferentes fracciones granulométricas. Las concentraciones biodisponibles determinadas en los sedimentos se muestran en la Tabla 23, y el Código de Evaluación de Riesgo (RAC) obtenido en el sedimento total, porcentaje total del elemento que se encuentra biodisponible (Perin, G. et al., 1985) se muestra en la Tabla 24. El balance de masa en algunas muestras (3) superó el 100% lo que indica que hubo contaminación en dichas muestras. La fracción biodisponible de los elementos Cd, Cr, Ni y Pb no fue determinable en algunas fracciones granulométricas de los sedimentos, lo que limitó la determinación del RAC.

Los resultados del RAC muestran diferencias importantes en la naturaleza de los sedimentos entre las regiones. De acuerdo a los porcentajes extraíbles en el sedimento total, los elementos mayoritarios Fe y Mn se encuentran en los sedimentos de las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques, casi en su totalidad, en forma extraíble, lo cual se explica por la naturaleza carbonática y coralina de dichos sedimentos. Por el contrario, los sedimentos de la región P.N. Morrocoy presentan para el Fe una fracción extraíble baja, típica para este elemento (<5%), y valores mayores para el Mn (35-52%) que corresponden a sedimentos donde el Mn pudiera presentarse en formas lábiles de oxi-hidróxidos y carbonatos, lo cual puede ser característico de la naturaleza parcialmente carbonática de la región. En la fracción fina, <210  $\mu\text{m}$ , el porcentaje extraíble de los elementos mayoritarios Fe y Mn en los sedimentos de la región P.N.

**Tabla 23.** Concentración biodisponible de metales en los sedimentos y sus fracciones granulométricas\*  
Distribución porcentual entre paréntesis (% p/p)

Fracción (µm)	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Región Isla de Aves</b>									
<b>S<sub>1</sub> (Prof. 10 m) Localidad 1</b>									
<b>Total</b>	<b>0,0044 ± 0,0003</b>	<b>0,08 ± 0,01</b>	<b>0,554 ± 0,004</b>	<b>28,69 ± 0,02</b>	<b>0,0039 ± 0,0008</b>	<b>18,5 ± 0,9</b>	<b>2 ± 1</b>	<b>0,18 ± 0,01</b>	<b>10,0 ± 0,4</b>
2000 – 500	ND	0,27 ± 0,05 (81)	1,8 ± 0,4 (78)	ND	0,0052 ± 0,0006 (32)	18 ± 1 (24)	4 ± 1 (48)	0,07 ± 0,05 (9)	10,8 ± 0,4 (26)
500 – 210	ND	0,024 ± 0,003 (22)	0,15 ± 0,03 (19)	38,2 ± 0,5 (96)	0,0035 ± 0,0006 (64)	185 ± 0,3 (72)	1,3 ± 0,1 (47)	0,2 ± 0,2 (80)	9,80 ± 0,07 (70)
<210	ND	ND	0,43 ± 0,05 (3)	35,9 ± 0,2 (6)	0,0043 ± 0,0009 (5)	20,3 ± 0,3 (5)	4,8 ± 0,6 (11)	0,08 ± 0,01 (2)	9,63 ± 0,04 (4)
<b>S<sub>2</sub> (Prof. 18 m) Localidad 3</b>									
<b>Total</b>	<b>0,0008 ± 0,0001</b>	<b>0,012 ± 0,002</b>	<b>0,167 ± 0,004</b>	<b>37,0 ± 0,8</b>	<b>0,0119 ± 0,0003</b>	<b>21 ± 1</b>	<b>1,4 ± 0,1</b>	<b>ND</b>	<b>9,8 ± 0,1</b>
2000 – 500	ND	ND	0,17 ± 0,03 (36)	36,6 ± 0,9 (35)	0,029 ± 0,005 (88)	20,5 ± 0,9 (34)	3 ± 1 (84)	ND	9,9 ± 0,2 (35)
500 – 210	ND	ND	0,10 ± 0,02 (33)	37,2 ± 0,2 (55)	0,0013 ± 0,0002 (6)	21,30 ± 0,06 (56)	0,08 ± 0,03 (3)	0,03 ± 0,02	9,66 ± 0,03 (54)
<210	ND	ND	0,52 ± 0,02 (32)	37,7 ± 0,5 (11)	0,0111 ± 0,0005 (10)	22,3 ± 0,1 (11)	1,5 ± 0,3 (11)	ND	9,7 ± 0,2 (10)
<b>Región P.N.A. Los Roques (Prof. 9,5 m)</b>									
<b>Localidad 7</b>									
<b>Total</b>	<b>0,0012 ± 0,0009</b>	<b>0,084 ± 0,004</b>	<b>0,3 ± 0,3</b>	<b>38,6 ± 0,5</b>	<b>0,0090 ± 0,0007</b>	<b>22,6 ± 0,1</b>	<b>0,4 ± 0,1</b>	<b>0,26 ± 0,02</b>	<b>9,6 ± 0,1</b>
2000 – 500	ND	ND	0,4 ± 0,4 (33)	35,3 ± 0,5 (21)	0,020 ± 0,003 (49)	17,6 ± 0,6 (18)	ND	0,5 ± 0,8 (48)	9,7 ± 0,2 (23)
500 – 210	ND	ND	0,07 ± 0,01 (9)	39,7 ± 0,3 (40)	0,0018 ± 0,0001 (8)	23,5 ± 0,6 (40)	0,92 ± 0,03 (89)	0,07 ± 0,08 (10)	9,7 ± 0,1 (39)
<210	0,007 ± 0,002 ( <b>219</b> )	ND	0,53 ± 0,07 (68)	39,5 ± 0,1 (39)	0,009 ± 0,001 (38)	24,6 ± 0,5 (42)	1,6 ± 0,1 ( <b>153</b> )	0,3 ± 0,2 (44)	9,6 ± 0,1 (38)
<b>Región P.N. Morrocroy (Prof. 1,3 m)</b>									
<b>Agua salobre Localidad 8</b>									
<b>Total</b>	<b>0,03 ± 0,03</b>	<b>0,09 ± 0,04</b>	<b>0,5 ± 0,5</b>	<b>44,7 ± 0,8</b>	<b>0,004 ± 0,002</b>	<b>9,8 ± 0,9</b>	<b>3,09 ± 0,07</b>	<b>0,6 ± 0,3</b>	<b>9,857 ± 0,003</b>
2000 – 500	0,07 ± 0,08 (83)	ND	1 ± 1 (82)	43,8 ± 0,9 (35)	0,008 ± 0,005 (71)	7 ± 2 (26)	8 ± 8 (87)	1,3 ± 0,8 (75)	9,6 ± 0,2 (35)
500 – 210	0,013 ± 0,004 (15)	ND	0,110 ± 0,05 (8)	45,3 ± 0,2 (35)	0,0016 ± 0,0004 (14)	12 ± 3 (42)	0,07 ± 0,06 (1)	0,287 ± 0,009 (16)	10,2 ± 0,2 (35)
<210	ND	ND	0,099 ± 0,002 (6)	45,0 ± 0,3 (31)	0,0004 ± 0,0001 (3)	10,4 ± 0,5 (32)	1,2 ± 0,8 (12)	0,19 ± 0,09 (10)	9,85 ± 0,04 (30)
<b>Boca seca Localidad 9</b>									
<b>Total</b>	<b>ND</b>	<b>0,054 ± 0,008</b>	<b>0,87 ± 0,09</b>	<b>40,2 ± 0,4</b>	<b>0,006 ± 0,001</b>	<b>6,9 ± 0,4</b>	<b>0,2 ± 0,1</b>	<b>0,14 ± 0,06</b>	<b>9,7 ± 0,1</b>
2000 – 500	ND	0,15 ± 0,02 (86)	0,77 ± 0,08 (28)	36,1 ± 0,8 (28)	0,007 ± 0,008 (42)	2,2 ± 0,2 (10)	ND	0,08 ± 0,03 (18)	2 ± 1 (7)
500 – 210	0,024 ± 0,001	0,015 ± 0,001 (12)	1,048 ± 0,002 (51)	40,6 ± 0,6 (43)	0,007 ± 0,008 (49)	7,9 ± 0,7 (48)	2,79 ± 0,04 ( <b>589</b> )	0,170 ± 0,003 (51)	9,642 ± 0,004 (42)
<210	0,016 ± 0,004	ND	0,701 ± 0,008 (22)	44,4 ± 0,5 (30)	0,0023 ± 0,0003 (10)	10,7 ± 0,2 (41)	0,21 ± 0,02 (28)	0,18 ± 0,03 (34)	18 ± 9 (50)

\*Concentración determinada en la primera etapa del procedimiento de extracción secuencial BCR-modificada, en mg Kg<sup>-1</sup>; ND= no detectable. Valores resaltados para las fracciones donde el balance de masa fue mayor del 100%.

**Tabla 24.** Código de Evaluación de Riesgo (RAC) obtenido en los sedimentos totales\*

Localidad	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Región Isla de Aves</b>									
1	5	3	6	72	14	103	92	7	72
3	1	0,4	1	98	134	109	59		182
<b>Región P.N.A. Los Roques</b>									
7		6	75	97	102	<b>136</b>	28	26	<b>320</b>
<b>Región P.N. Morrocoy</b>									
8	<b>307</b>	2	20	4	56	52	123	9	70
9		0,8	13	4	67	37	7	3	58

\*%p/p de los elementos como fracción biodisponible

Morrocoy es comparable al obtenido en el sedimento total, mientras que en las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques, el porcentaje extraíble de Mn es comparable al del sedimento total y disminuye el de Fe. Esto mostraría que la fracción fina de los sedimentos del P.N. Morrocoy es representativa del sedimento total, mientras que la de las otras regiones se encuentra modificada, y pudiera relacionarse con la introducción de material ajeno a la región, por corrientes marinas o efectos antrópicos locales.

Respecto a los elementos traza, destacan los elevados porcentajes de biodisponibilidad de los elementos Cu, Hg, Ni y Zn en los sedimentos. Nuevamente, en los sedimentos de las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques, los elevados porcentajes de biodisponibilidad obtenidos podrían estar relacionados con la naturaleza coralina de los sedimentos, mientras que en la región P.N. Morrocoy los elevados porcentajes extraíbles estarían asociados a suma de la fracción carbonática y no carbonática del sedimento. En el caso del Hg, la fracción biodisponible proporciona un dato sobre la fracción carbonática del sedimento de esta última región, puesto que este elemento no es extraíble en esta fracción sino en la fracción oxidable (3er paso del esquema de extracción secuencial). Estos resultados muestran que en los sedimentos carbonáticos y coralinos, la presencia o intervención con metales pesados representa

un riesgo mayor que en otro tipo de sedimentos ya que los elementos se incorporarían en formas lábiles y biodisponibles.

El riesgo que presentan los sedimentos, respecto a los metales traza que contienen, y la movilidad de los elementos se muestra en la Tabla 25. En la región Isla de Aves, la movilidad de los elementos y el riesgo de los sedimentos se parece en ambas localidades, y a su vez se asemejan al que se presenta en la región P.N.A. Los Roques. Mientras, en la región P.N. Morrocoy, se observan diferencias entre las localidades y también respecto a las otras dos regiones. Los sedimentos de la localidad 8 de esta región presentan riesgo muy alto por más elementos que en las otras regiones. Es importante destacar que aunque los sedimentos de las tres regiones presentan riesgo muy alto y medio con Hg, Ni, Pb y Zn, los sedimentos de la región Isla de Aves presentan el mayor contenido total de Hg, mientras que los de la región P.N. Morrocoy presentan los mayores contenidos de Ni, Pb y Zn, por lo que aunque la clasificación del riesgo se parezca, el posible efecto del riesgo es mayor en las zonas con mayor contenido.

**Tabla 25.** Movilidad de los elementos y riesgo de los sedimentos

Región	Localidad	Orden de movilidad	Riesgo			
			Muy alto	Medio	Bajo	Ninguno
<b>Isla de Aves</b>						
	Loc. 1	Ni>Zn>Hg>Pb>Cu>Cd>Cr	Ni, Zn	Hg	Pb, Cu, Cd, Cr	
	Loc. 3	Zn>Hg>Ni>Cu=Cd>Cr	Zn, Hg, Ni		Cu, Cd	Cr
<b>P.N.A. Los Roques</b>						
	Loc. 7	Zn>Hg>Cu>Ni>Pb>Cr	Zn, Hg, Cu	Ni, Pb	Cr	
<b>P:N. Morrocoy</b>						
	Loc. 8	Ni=Cd>Zn>Hg> Cu>Pb>Cr	Ni, Cd, Zn, Hg	Cu, Pb	Cr	
	Loc. 9	Hg>Zn>Cu>Ni>Pb>Cr	Hg, Zn	Cu	Ni, Pb	Cr

## Algas

Las muestras de algas sésiles colectadas fueron de la familia Dictyotaceae y género *Dictyota*.

La concentración de metales determinada en la especie *D. ciliolata* muestreada en la región Isla de Aves se presenta en la Tabla 26, junto a resultados de estudios realizados por otros autores en la misma región, así como valores considerados como contenido natural de metales en algas en el Océano Atlántico, reportados por Wallestein, F., et al. (2009) y en la Antártida, reportados por Farías, S., et al. (2002) y Vodopivec, C., et al. (2004).

Respecto a estos valores de referencia, las muestras de *D. ciliolata* de la región Isla de Aves presentaron una concentración menor de Cr, mayor de Hg, mayor o dentro del intervalo de Mn, Ni, Pb y Zn y dentro del intervalo señalado de Cd, Cu y Fe por Wallestein, F., et al. (2009), Farías, S., et al. (2002) y Vodopivec, C., et al. (2004) en diferentes especies colectadas en regiones consideradas prístinas (Océano Atlántico y la Antártida).

Respecto a otros estudios locales, los valores determinados para Fe se encuentran por debajo, los de Cd, Cr, Cu y Hg se encuentran por debajo o dentro, mientras que los de Ni y Pb se encuentran dentro o por encima del intervalo reportado por Camaray, M. (2012) en distintas especies. El Zn, por su parte, se encuentra dentro del intervalo determinado en este trabajo. Asimismo, las concentraciones de Cd, Cu, Hg, Mn y Ni se encuentran dentro de los intervalos reportados por Guaura, G. (2016) y Rotundo, F. (2018) en Isla de Aves para especies diferentes a *D. ciliolata*. Por otra parte, las concentraciones de Cd, Cr, y Fe se encuentran por debajo, las de Hg, Mn y Pb por debajo o dentro, mientras que las de Cu y Ni se encuentran dentro de los valores reportados por Rotundo, F. (2018) para el P.N. Mochima. Las concentraciones determinadas para Cd, Cr, Ni y Zn se encuentran por debajo, las de Cu, Fe, Hg y Pb se

**Tabla 26.** Concentración de metales determinada en algas de Isla de Aves y valores reportados<sup>1</sup>

Referencia	Región / Especie	n	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Este trabajo	Isla de Aves / <i>D. ciliolata</i>	8	0,12 - 0,18 (0,14)	0,31 - 1,02 (0,41)	2,0 - 5,0 (2,9)	73 - 141 (81)	0,03 - 0,08 (0,05)	22,3 - 34,9 (26,6)	3,0 - 8,9 (4,6)	0,23 - 4,03 (1,69)	3 - 94 (10)
	Localidad 4	3	0,12 - 0,18 (0,13)	0,33 - 0,75 (0,41)	2,1 - 5,0 (3,3)	74 - 80 (77)	0,05 - 0,08 (0,07)	22,3 - 34,9 (22,8)	6,7 - 8,9 (8,0)	1,46 - 2,07 (1,91)	3 - 5 (3)
	Localidad 5	3	0,12 - 0,18 (0,14)	0,31 - 1,02 (0,41)	2,0 - 2,5 (2,3)	73 - 91 (82)	0,04 - 0,06 (0,05)	23,5 - 32,2 (26,4)	3,8 - 4,9 (4,3)	0,23 - 0,97 (0,56)	10 - 14 (11)
	Localidad 6	2	0,13 - 0,15 (0,14)	0,39 - 0,44 (0,42)	3,9 - 4,1 (4,0)	121 - 141 (131)	0,03 - 0,04 (0,04)	26,8 - 29,8 (28,3)	3,0 - 3,4 (3,2)	2,97 - 4,03 (3,50)	79 - 94 (86)
Guaaura, G. 2016	Isla de Aves / <i>P. papillosus</i>	3									
	<i>H. opuntia</i>	2									
	<i>C. racemosa</i>	1									
	<i>Lyngia sp.</i>	2	0,04 - 0,29	0,1 - 1,4	0,6 - 33		0,02 - 0,14		1,2 - 6,7	0,3 - 2,3	15 - 56
	cianofita	3									
	<i>D. dicotoma</i>	2									
<i>P. gymnospora</i>	1										
Rotundo, F. 2018	Isla de Aves / <i>P. gymnospora</i>	3	0,1 - 0,5	1,1 - 2,3	4 - 7	41 - 131	0,05 - 0,15	22 - 43	5 - 15	1,1 - 4,6	19 - 31
	<i>C. dalmatica</i>	9									
	Piritu, P.N. Mochima / <i>U. Lactuca</i>	2									
	<i>B. plumosa</i>	2	0,2 - 2,5	1,4 - 21,2	2 - 9	250 - 7140	0,04 - 0,13	28 - 77	3 - 18	0,7 - 11,5	29 - 70
	<i>Galaxaura</i>	1									
<i>Laurencia</i>	1										
<i>H. spiniella</i>	1										
Camaray, M. 2012	Isla de Aves / <i>P. gymnospora</i>	1	0,27	0,11	2,024	38	0,05		1,201	0,52	5
	Estado Aragua / <i>P. gymnospora</i>	8									
	<i>Sargassum sp.</i>	4									
	Estado Vargas / <i>P. gymnospora</i>	12	0,14 - 1,00	0,07 - 49	2,1 - 7,3	210 - 480	0,07 - 0,14		0,6 - 4,9	0,21 - 1,5	16 - 29
<i>U. lactuca</i>	4										
<i>U. fasciata</i>	3										
Urdaneta, M. 2010	Estado Aragua / 4 especies	4	0,6 ± 0,1	1,1 ± 0,8	5 ± 2	400 ± 700	0,08 ± 0,02		1,8 ± 0,4	0,8 ± 0,5	60 ± 70
	Estado Carabobo / 2 especies	2									
	Estado Miranda / 6 especies	7	0,06 - 1,2	0,3 - 12,5	2,3 - 98,9	30 - 5200	0,05 - 0,90		1,0 - 14,5	0,4 - 12,4	10 - 200
	Estado Nueva Esparta / 6 especies	7									
Estado Vargas / 3 especies	6										
Rodríguez, L., et al. 2013 <sup>2</sup>	Isla de Margarita		0,5 - 2,7	0,5 - 8,6	0,5 - 7,0	77 - 3737	0,011 - 0,146		0,2 - 11,7	0,2 - 10,3	3 - 19
Wallestein, F., et al., 2009	Océano Atlántico / 4 especies		0,29 - 1,19		0,95 - 3,26	24,4 - 84,8	< 0,005 - 0,01	11,45 - 27,95	1,00 - 6,65	0,09 - 0,18	9,85 - 17,06
Farías, S., et al., 2002	Antártida / 11 especies		< 0,1 - 10,4	1,8 - 11,1	1,0 - 15,2	23,6 - 3095		0,33 - 6,54	1,80 - 8,76	< 0,6 - 1,57	< 0,1 - 15,0
Vodopivec, C., et al., 2004	Antártida / 6 especies		< 0,1 - 2,4	1,6 - 12,2	< 0,2 - 10,0	32 - 1630				< 0,6 - 8,7	< 0,1 - 13,3

<sup>1</sup>Concentración expresada en mg Kg<sup>-1</sup> y mediana entre paréntesis, sobre materia seca. <sup>2</sup>Concentraciones reportadas sobre peso húmedo

encuentran por debajo o dentro del intervalo reportado por Urdaneta, M. (2010) para distintas especies en regiones locales.

## Esponjas

Las muestras de esponjas sésiles colectadas fueron de la familia Niphatidae (*A. compressa* y *A. viridis*, que pertenecen al género *amphimedon*, y *N. erecta* que pertenece al género *niphates*) y de la familia Aplisinidae y género *Aplysine*, *A. fistularis*.

En la Tabla 27 se muestran los intervalos de concentración y medianas obtenidas para los elementos en cada especie de esponja y región de origen, junto a valores reportados por otros autores en regiones costeras venezolanas y en regiones prístinas internacionales. En la Figura 15 se muestra el diagrama de cajas y bigotes correspondiente a la población de datos por región de origen. En la Tabla 28 se muestra en detalle los resultados por localidad dentro de cada región.

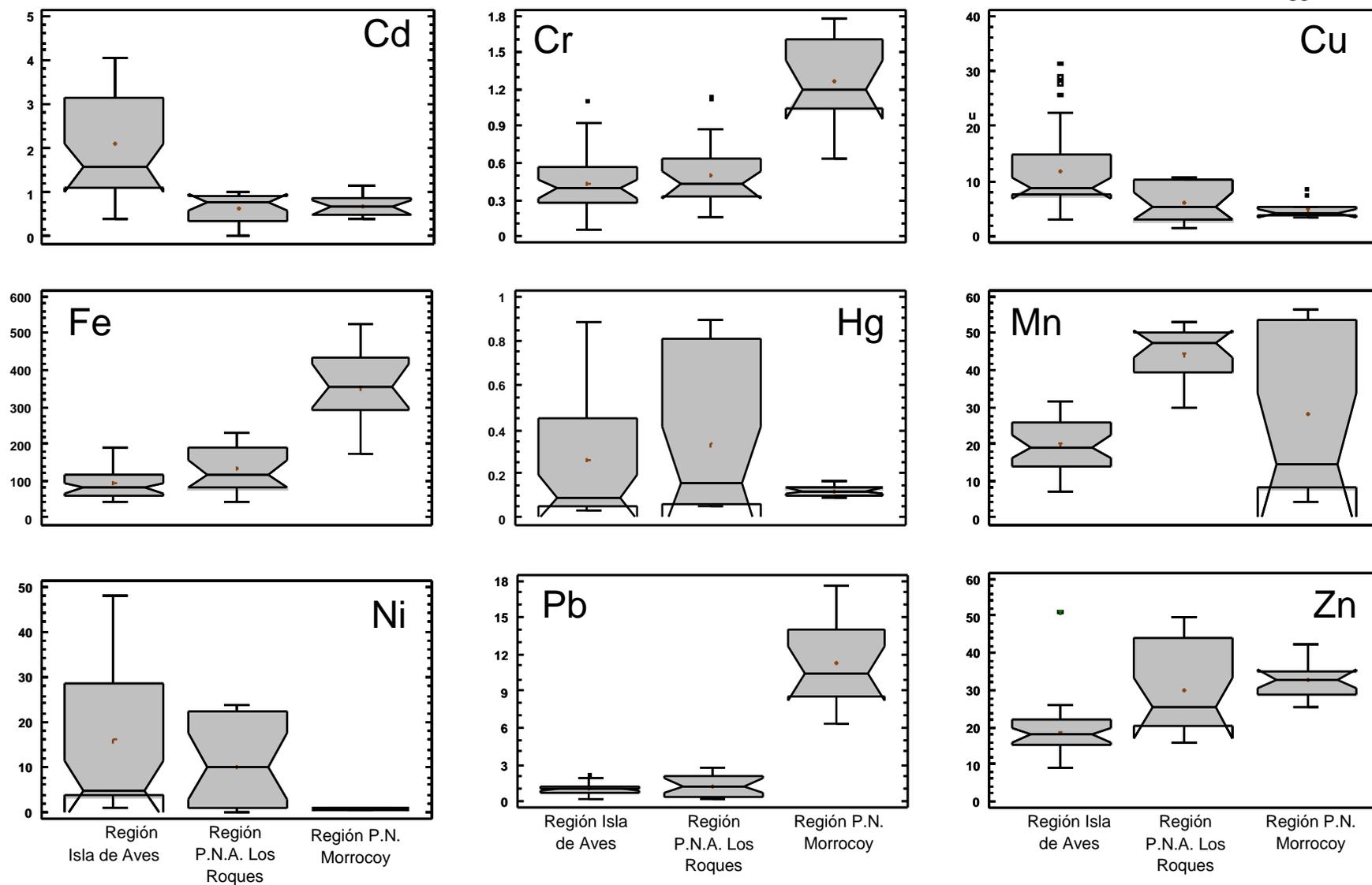
En la región Isla de Aves las concentraciones de Cd se encontraron dentro del intervalo reportado por Pan, K., et al. (2011) para el Mar Rojo y por debajo de los valores reportados por Negri, A., et al. (2006) para la Antártida. Las de Pb y Zn se encuentran dentro de los intervalos reportados por Negri, A., et al. (2006) para la Antártida y Pan, K., et al. (2011) para el Mar Rojo respectivamente (Tabla 27). Las concentraciones de Hg y Cu fueron mayores o se encontraron dentro de los intervalos reportados, respectivamente, por Pan, K., et al. (2011) para el Mar Rojo y Negri, A., et al. (2006) para la Antártida. Para el resto de los elementos los resultados fueron comparables o menores que los señalados por estos dos autores.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en la región Isla de Aves el contenido metálico en las especies *A. compressa* y *A. fistularis* no ha variado apreciablemente en

**Tabla 27.** Concentración de metales determinada en esponjas y valores reportados\*

Referencia	Región / Especie	n	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Este trabajo	<b>Isla de Aves / Todas</b>	<b>34</b>	<b>0,4 - 4,0</b>	<b>0,1 - 1,1</b>	<b>3 - 31</b>	<b>39 - 187</b>	<b>0,04 - 0,89</b>	<b>7 - 32</b>	<b>1,0 - 48,3</b>	<b>0,2 - 2,1</b>	<b>9 - 51</b>
			(1,6)	(0,4)	(9)	(80)	(0,09)	(19)	(4,8)	(1,0)	(18)
	<i>A. compressa</i>	19	1,0 - 3,3	0,2 - 1,1	6 - 11	39 - 187	0,04 - 0,10	7 - 23	1,0 - 5,0	0,6 - 2,1	9 - 26
			(1,5)	(0,4)	(9)	(66)	(0,05)	(14)	(3,9)	(1,0)	(17)
	<i>A. fistularis</i>	9	2,7 - 4,0	0,1 - 0,6	15 - 31	59 - 178	0,44 - 0,89	26 - 32	28,0 - 48,2	0,2 - 1,4	15 - 23
			(3,5)	(0,4)	(22)	(141)	(0,63)	(30)	(37,0)	(1,0)	(19)
	<i>N. erecta</i>	6	0,4 - 0,9	0,1 - 0,7	3 - 6	78 - 99	0,14 - 0,42	19 - 25	16,9 - 32,0	0,2 - 1,3	11 - 51
			(0,6)	(0,3)	(4)	(86)	(0,39)	(24)	(23,4)	(0,6)	(20)
	<b>P.N.A. Los Roques / Todas</b>	<b>20</b>	<b>0,0024 - 1,0</b>	<b>0,2 - 1,1</b>	<b>2 - 11</b>	<b>44 - 231</b>	<b>0,05 - 0,90</b>	<b>30 - 53</b>	<b>0,1 - 23,7</b>	<b>0,1 - 2,7</b>	<b>16 - 50</b>
			(0,8)	(0,4)	(6)	(117)	(0,16)	(47,)	(10,3)	(1,3)	(25)
	<i>A. compressa</i>	8	0,5 - 1,0	0,2 - 0,7	2 - 5	44 - 204	0,10 - 0,21	30 - 53	0,1 - 1,2	0,5 - 2,6	16 - 35
			(0,8)	(0,5)	(3)	(92)	(0,16)	(37)	(0,8)	(1,8)	(23)
<i>A. fistularis</i>	6	0,8 - 1,0	0,3 - 0,3	9,0 - 11,0	176 - 231	0,80 - 0,90	49 - 52	22,1 - 23,7	0,1 - 0,5	43 - 50	
		(0,9)	(0,3)	(10)	(206)	(0,85)	(50)	(22,7)	(0,2)	(46)	
<i>N. erecta</i>	6	0,0024 - 0,4	0,2 - 1,1	2 - 10	68 - 113	0,05 - 0,07	42 - 48	4,9 - 14,8	0,7 - 2,7	16 - 27	
		(0,1)	(0,8)	(7)	(104)	(0,06)	(45)	(10,7)	(1,7)	(21)	
	<b>P.N. Morrocroy / <i>A. viridis</i></b>	<b>14</b>	<b>0,4 - 1,2</b>	<b>0,6 - 1,8</b>	<b>4 - 9</b>	<b>173 - 522</b>	<b>0,09 - 0,17</b>	<b>4 - 56</b>	<b>0,7 - 1,4</b>	<b>6,3 - 17,6</b>	<b>25 - 42</b>
			(0,7)	(1,2)	(4)	(358)	(0,12)	(15)	(0,9)	(10,4)	(33)
Guaura, G. 2016	Isla de Aves / <i>A. compressa</i>	41	0,8 - 1,7	0,4 - 2,5	5 - 13		0,049 - 0,081		2,6 - 71	0,4 - 1,8	18 - 32
	<i>N. erecta</i>	8	0,4 - 0,7	0,1 - 1,8	3 - 5		0,034 - 0,059		11,7 - 21,4	0,7 - 1,3	31 - 54
Rotundo, F. 2018	Isla de Aves / <i>A. compressa</i>	18	0,7 - 3,1	0,7 - 4,1	6 - 28	14 - 36	0,049 - 0,096	20 - 36	4,1 - 19,6	0,7 - 3,4	10 - 33
	<i>A. fistularis</i>	20	4,8 ± 1,7	2,1 ± 0,5	31 ± 6	165 ± 30	0,740 ± 0,070	56 ± 8	65,5 - 88,9	1,0 - 6,9	34 ± 5
	Píritu, P.N. Mochima / <i>A. fistularis</i>	30	2,7 ± 0,9	2,0 ± 0,7	19 - 38	380 ± 79	0,476 ± 0,071	66 ± 6	41,7 ± 11,4	1,3 ± 0,3	61 ± 9
	<i>N. erecta</i>	30	0,2 - 3,3	0,9 - 3,7	2 - 6	276 - 297	0,042 - 0,084	9 - 80	2,9 - 13,2	0,5 - 3,5	167 - 317
Urbina, I., 2010	Bahía de Bergantín / <i>A. viridis</i>	15	0,8 ± 0,1	2,8 ± 0,6	11 ± 2				2,7 ± 0,5	1,1 ± 0,3	
	<i>N. erecta</i>	15	0,06 ± 0,04	2,2 ± 0,3	19 ± 4				3,3 ± 0,1	2,6 ± 1,5	
	P.N.A. Los Roques / <i>A. viridis</i>	15	2,3 ± 0,2	0,3 ± 0,2	10,4 ± 0,3				2,4 ± 0,7	0,4 ± 0,1	
	<i>N. erecta</i>	15	1,0 ± 0,7	0,5 ± 0,2	11 ± 4				23 ± 7	0,6 ± 0,1	
Pan, K. et al., 2011	Mar Rojo / 9 especies		0,03 - 21,5		4,5 - 25,3		0,0162 - 0,384		0,24 - 2,07	6 - 201	
Negri, A. Et al., 2006	Antártida / 3 especies		8 - 57		2,3 - 25,3				0,1 - 22,4	16 - 135	

\*Intervalo de concentración en mg Kg<sup>-1</sup> y mediana entre paréntesis, sobre peso seco



**Figura 15.** Diagrama de cajas y bigotes por elemento para las esponjas. Concentraciones en  $\text{mg Kg}^{-1}$  sobre peso seco

Tabla 28. Concentración de metales determinada en esponjas\*

			<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>Todas</b>			<b>0,0024 - 4,04</b> (0,93)	<b>0,05 - 1,77</b> (0,50)	<b>1,5 - 31,4</b> (7,7)	<b>39 - 522</b> (110)	<b>0,04 - 0,90</b> (0,12)	<b>4,2 - 56,4</b> (25,8)	<b>0,1 - 48,3</b> (4,1)	<b>0,11 - 17,57</b> (1,23)	<b>9 - 51</b> (22)
<b>Especie</b>	<b>Localidad</b>	<b>n</b>									
<b>Isla de Aves</b>											
<b>Todas</b>			<b>0,39 - 4,04</b> (1,57)	<b>0,05 - 1,11</b> (0,40)	<b>3,3 - 31,4</b> (9,0)	<b>39 - 187</b> (80)	<b>0,04 - 0,89</b> (0,09)	<b>7,1 - 31,6</b> (19,3)	<b>1,0 - 48,3</b> (4,8)	<b>0,15 - 2,05</b> (0,99)	<b>9 - 51</b> (18)
<i>A. compressa</i>	1	10	1,13 - 1,60 (1,33)	0,28 - 0,92 (0,37)	7,9 - 10,8 (9,0)	58 - 187 (78)	0,04 - 0,10 (0,05)	12,6 - 22,8 (17,8)	2,4 - 5,0 (4,2)	1,00 - 2,05 (1,46)	9 - 17 (13)
	4	9	1,01 - 3,33 (3,01)	0,24 - 1,11 (0,46)	6,0 - 11,4 (8,8)	39 - 71 (62)	0,04 - 0,09 (0,06)	7,1 - 14,6 (11,6)	1,0 - 4,9 (2,4)	0,64 - 1,01 (0,79)	17 - 26 (19)
<i>A. fistularis</i>	1	9	2,68 - 4,04 (3,45)	0,05 - 0,61 (0,38)	14,7 - 31,4 (22,3)	59 - 178 (141)	0,44 - 0,89 (0,63)	25,6 - 31,6 (30,0)	28,0 - 48,2 (37,0)	0,15 - 1,43 (0,97)	15 - 23 (19)
<i>N. erecta</i>	2	1	0,91	0,12	4,3	99	0,16	25,2	28,2	1,34	51
	3	5	0,39 - 0,86 (0,62)	0,06 - 0,70 (0,40)	3,3 - 5,5 (4,2)	78 - 87 (86)	0,14 - 0,44 (0,39)	19,3 - 24,2 (23,0)	16,9 - 31,7 (22,9)	0,15 - 1,01 (0,43)	11 - 22 (20)
<b>P.N.A. Los Roques</b>											
<b>Todas</b>			<b>0,0024 - 1,01</b> (0,79)	<b>0,16 - 1,13</b> (0,42)	<b>1,5 - 11,0</b> (5,5)	<b>44 - 231</b> (117)	<b>0,05 - 0,90</b> (0,16)	<b>29,8 - 53,3</b> (47,2)	<b>0,1 - 23,7</b> (10,3)	<b>0,11 - 2,70</b> (1,27)	<b>16 - 50</b> (25)
<i>A. compressa</i>	7	8	0,51 - 0,99 (0,80)	0,19 - 0,71 (0,53)	1,5 - 5,1 (3,0)	44 - 204 (92)	0,10 - 0,21 (0,16)	29,8 - 53,3 (37,1)	0,1 - 1,2 (0,8)	0,46 - 2,64 (1,77)	16 - 35 (23)
<i>A. fistularis</i>	7	6	0,80 - 1,01 (0,90)	0,31 - 0,35 (0,33)	9,2 - 11,0 (10,5)	176 - 231 (206)	0,80 - 0,90 (0,85)	49,0 - 52,0 (50,0)	22,1 - 23,7 (22,7)	0,11 - 0,50 (0,21)	43 - 50 (46)
<i>N. erecta</i>	7	6	0,0024 - 0,41 (0,093)	0,16 - 1,13 (0,77)	1,9 - 10,3 (6,5)	68 - 113 (104)	0,05 - 0,07 (0,06)	42,2 - 48,4 (45,3)	4,9 - 14,8 (10,7)	0,70 - 2,70 (1,72)	16 - 27 (21)
<b>P.N. Morrocoy</b>											
<b>Todas</b>			<b>0,42 - 1,16</b> (0,67)	<b>0,64 - 1,77</b> (1,20)	<b>3,6 - 8,5</b> (4,3)	<b>173 - 522</b> (358)	<b>0,09 - 0,17</b> (0,12)	<b>4,2 - 56,4</b> (14,6)	<b>0,7 - 1,4</b> (0,9)	<b>6,26 - 17,57</b> (10,44)	<b>25 - 42</b> (33)
<i>A. viridis</i>	8	8	0,42 - 0,74 (0,52)	0,64 - 1,65 (1,09)	3,9 - 8,5 (4,3)	173 - 475 (338)	0,10 - 0,17 (0,13)	4,2 - 56,4 (52,2)	0,7 - 1,4 (0,9)	6,26 - 12,05 (8,97)	29 - 42 (32)
	9	6	0,61 - 1,16 (0,92)	0,94 - 1,77 (1,44)	3,6 - 7,5 (5,0)	318 - 522 (368)	0,09 - 0,15 (0,11)	7,6 - 15,2 (10,9)	0,8 - 1,2 (0,9)	10,55 - 17,57 (15,40)	25 - 39 (33)

\*Intervalo de concentración en mg Kg<sup>-1</sup> y mediana entre paréntesis, sobre materia seca

el período 2013-2015, ya que las concentraciones de la mayoría de los elementos fueron menores o se encuentran dentro del intervalo señalado por Guaura, G. (2016) y Rotundo, F. (2018); a excepción de un aumento en la concentración de Fe en *A. compressa*, y de Mn en la especie *A. fistularis*; y una disminución de Ni y Pb respecto a los valores señalados por Rotundo, F. (2018) para la colecta del año 2014.

En la región P.N.A. Los Roques la concentraciones obtenidas para Cd, Cu, Pb y Zn fueron menores o se encontraron dentro del intervalo reportado por Negri, A., et al. (2006) para la Antártida; y respecto a los valores reportados por Pan, K., et al. (2011) para el Mar Rojo, sólo Hg y Pb presentaron algunos valores por encima del intervalo reportado por este autor. En relación a los valores locales señalados por Urbina, I., et al. (2010) para *N. erecta* y *A. viridis* de la región P.N.A. Los Roques, la concentración obtenida para Cr y Pb fue comparable o superior, y para el resto de los elementos comparable o dentro del intervalo reportado por estos autores.

En la región P.N. Morrocoy, la concentración de todos los elementos fueron menores o se encuentran dentro del intervalo reportado por Negri, A., et al. (2006) para la Antártida y Pan, K., et al. (2011) para el Mar Rojo, a excepción del Pb para el que se obtuvieron valores por encima del intervalo reportado por Pan, K., et al. (2011).

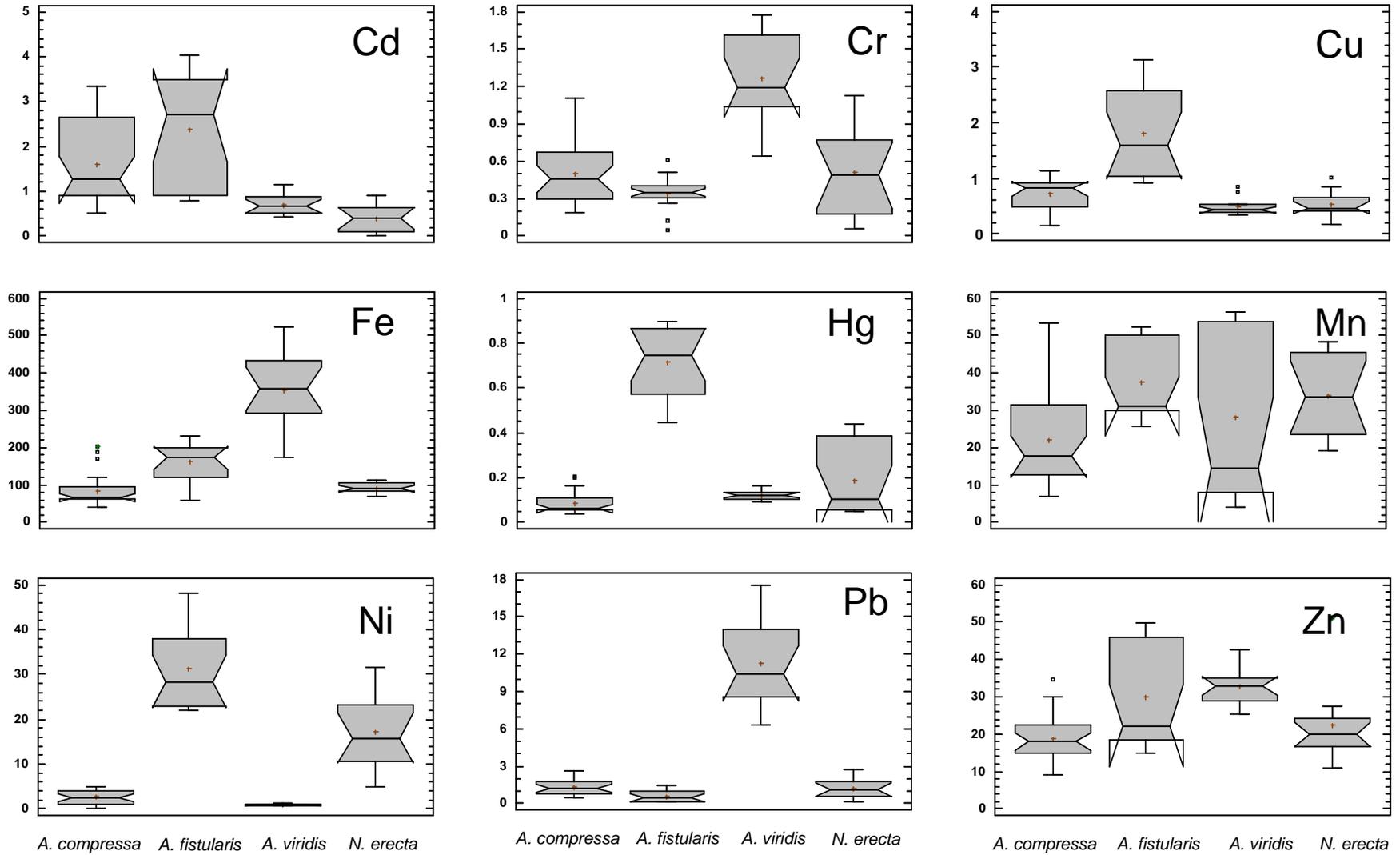
De acuerdo a las concentraciones promedio obtenidas para todas las muestras de esponjas en cada región de estudio (Figura 15), se obtuvieron los mayores valores de Cr, Fe y Pb en la región P.N. Morrocoy y de Cd en Isla de Aves. Para estos elementos, su concentración en las esponjas parece reflejar el contenido en los sedimentos, es decir, las muestras de esponjas presentan mayor concentración de los elementos en la región donde el sedimento presenta mayor contenido de ese elemento. Esto no sucede en todos los casos: las concentraciones de Cu y Zn en las esponjas fueron comparables en las tres regiones; y para Hg, Mn y Ni, aunque no pudieron probarse diferencias estadísticas entre las regiones ( $P \leq 0,05$ ) debido a la elevada dispersión de la data, sus medianas fueron mayores para Ni en Isla de Aves y en el

P.N.A. Los Roques y para Hg y Mn en el P.N.A. Los Roques, resultados que no corresponden a los obtenidos en los sedimentos de cada región.

Todas las especies presentaron concentraciones comparables de Mn y Zn. Entre las especies de esponjas analizadas (Figura 16), las muestras de *A. fistularis* presentaron las concentraciones más elevadas de Cd, Cu, Hg y Ni; y las muestras de *A. viridis* presentaron las concentraciones mayores de Cr, Fe y Pb. Las muestras de *A. compressa* presentaron las concentraciones de Cd comparables a las de *A. fistularis*. Las especies *N. erecta*, *A. compressa* y *A. fistularis* presentaron concentraciones menores y comparables de Cr, Fe y Pb.

Estos resultados tienen relación con el contenido de los metales en los sedimentos y con la acumulación selectiva de un determinado elemento que presenta cada especie y su capacidad de bioacumulación.

En los biplots obtenidos en el análisis de PCA para la data del contenido de metales en todas las muestras de esponjas (Figura 17) se observa claramente el agrupamiento de la data relacionado con la especie, y para una misma especie, su separación por región de origen y hasta por localidad, dentro de una misma región. Este agrupamiento y separación puede presentarse asociado a las correlaciones entre los elementos, en general, los elementos que presentan mayor o menor concentración en cada especie y región. Así, en los biplots del PCA 1 vs. PCA 2 se observa el agrupamiento de la data por especie de esponja y su separación por regiones de origen, relacionada con el contenido de metales: la correlación entre los elementos Cd, Cu, Hg y Ni que aparecen asociados a las muestras de *A. fistularis*, donde se encontraron en mayor concentración; y la correlación positiva entre los elementos Cr, Fe y Pb, y negativamente respecto al Cd, que se encuentran asociados a las muestras de la especie *A. viridis* de la región P.N. Morrocoy, donde se presentaron los menores niveles de Cd y mayores de los otros elementos. En el PCA 1 vs. PCA 3 se encuentra el Mn asociado a las especies *A. compressa* y *N. erecta* de la región P.N.A. Los Roques



**Figura 16.** Diagrama de cajas y bigotes para las especie de esponjas. Concentraciones en mg Kg<sup>-1</sup> sobre peso seco

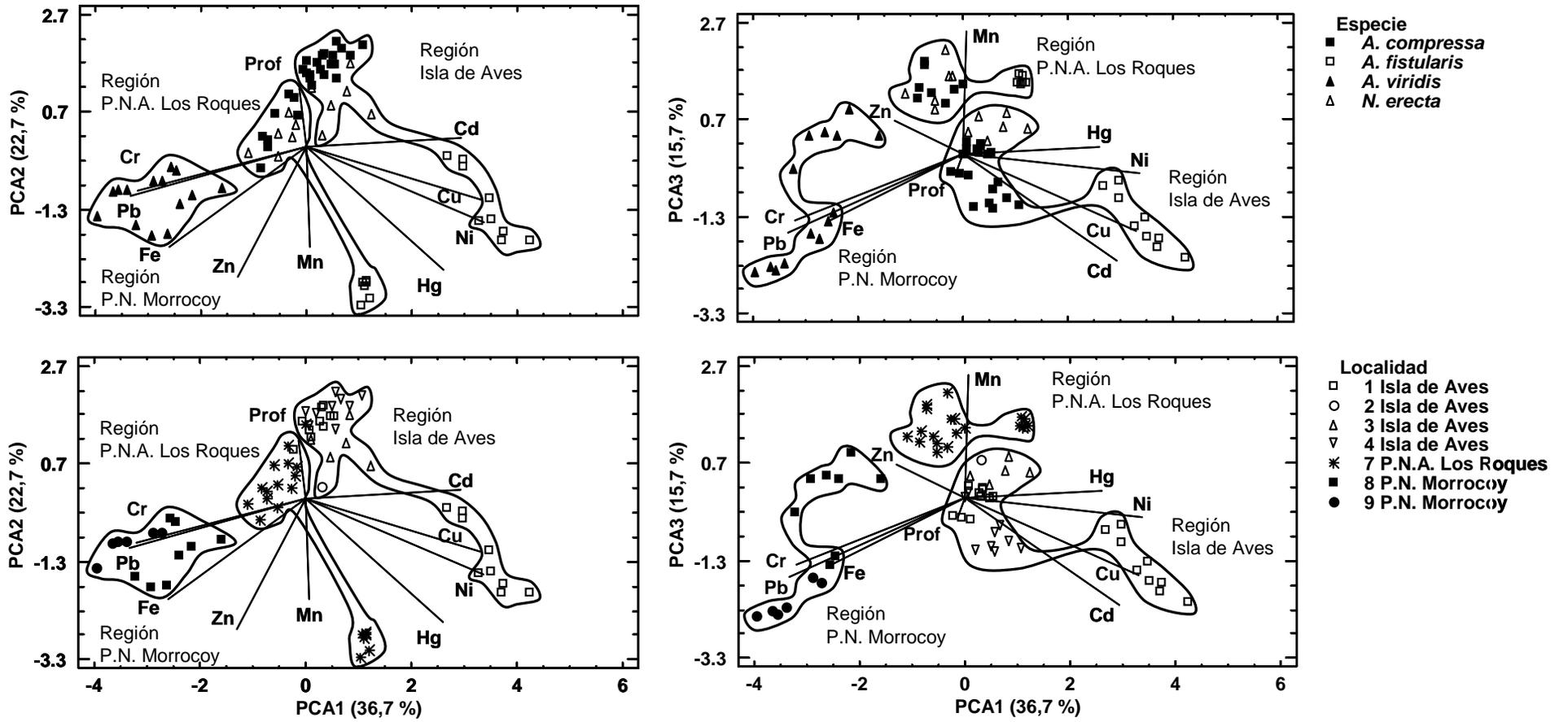


Figura 17. Biplots de los componentes principales para las especies de esponjas

donde se encontró en mayor concentración respecto a las determinadas en la región Isla de Aves (aunque sin diferencias significativas), y las correlaciones negativas entre el Zn y el Cd asociados a la región Isla de Aves, donde se obtuvieron las menores y mayores concentraciones, respectivamente. Los resultados del análisis del PCA se muestran en los Apéndices 13 y 14.

En los biplots del PCA 1 vs. PCA 3 se observa la diferencia en el contenido dentro de cada región: la región P.N. Morrocoy contiene mayores concentraciones de Cr, Pb y Fe, por ello se asocian a la correlación entre esos elementos, pero las de la localidad 9 se separan de las de la localidad 8 porque éstas últimas contienen menos Cd, por eso aparecen asociadas al Zn que se encuentra correlacionado negativamente con el Cd; así mismo, en la región Isla de Aves las muestras de *A. compressa* de las localidades 1 y 4 se separan por su diferencia en la concentración de Cd.

Como se observa, los resultados de PCA proveen información cualitativa pero amplia sobre la distribución espacial de los elementos y el contraste de la exposición entre regiones, localidades, así como las diferencias entre especies para acumular un determinado elemento.

### **5.3. Estudios de contraste**

Los estudios de contraste entre regiones se realizaron empleando las especies comunes de esponjas colectadas en las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques. Entre localidades se realizaron en la región P.N. Morrocoy, empleando la data de *A. viridis*, y en la región Isla de Aves, tanto con las especies de esponjas como con la especie de alga *D. ciliolata* colectada. Los estudios de contraste fueron realizados aplicando la prueba Anova ( $P \leq 0,05$ ) para los grupos de datos con distribución normal y sin diferencias significativas en sus varianzas. Para el resto se aplicaron las pruebas Kruskal-Wallis y la prueba de medianas de Mood.

## Estudios de contraste entre regiones

Las especies de esponjas *A. compressa*, *A. fistularis* y *N. erecta* fueron colectadas en las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques., los resultados se muestran en los Apéndices 15, 16 y 17 y en las Figuras 18 y 19.

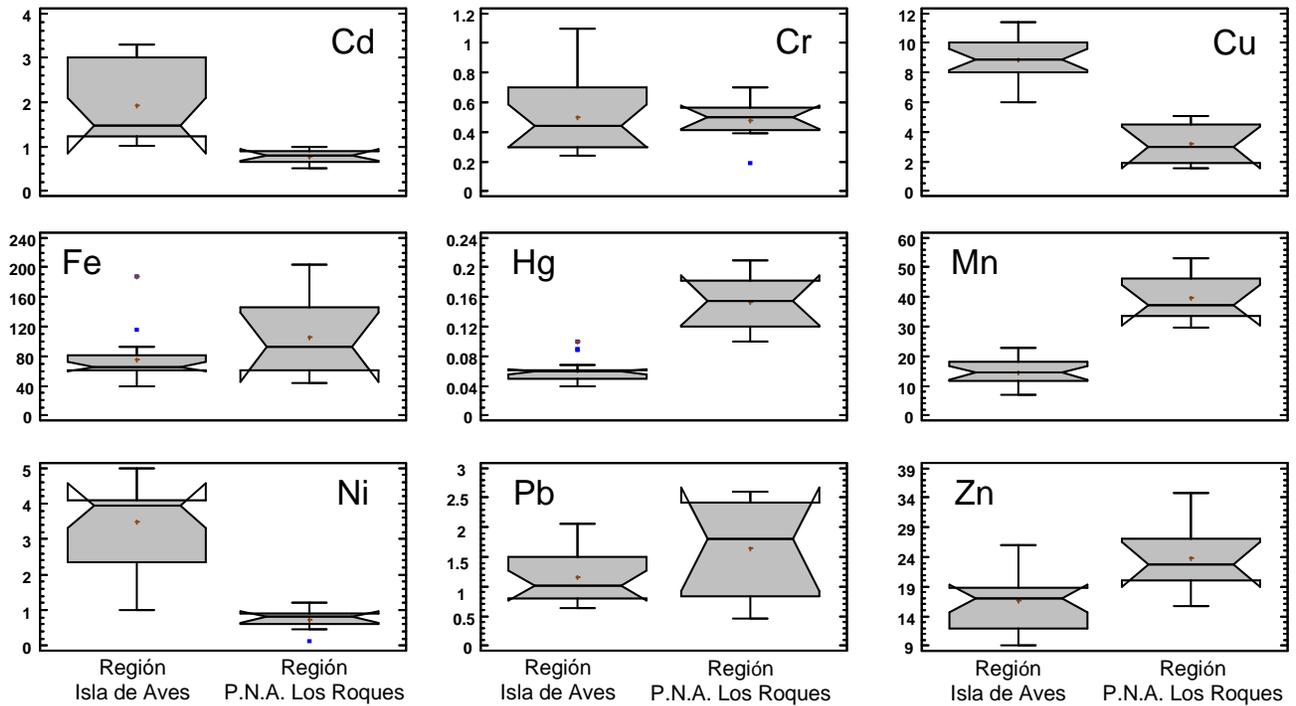
De acuerdo a los resultados, las muestras de *A. compressa* de ambas regiones presentaron una exposición comparable de Cr, Fe y Pb; la región Isla de Aves presentó una mayor exposición al Cd, Cu y Ni y la región P.N.A. Los Roques al Hg, Mn y Zn, aunque para Ni y Zn las diferencias no son significativas ( $P \leq 0,05$ ).

Por otra parte, los resultados con *A. fistularis* indican una exposición comparable de Cr y Pb entre regiones; una mayor exposición de Cd, Cu y Ni en la región Isla de Aves, y de Fe, Hg, Mn y Zn en la región P.N.A. Los Roques.

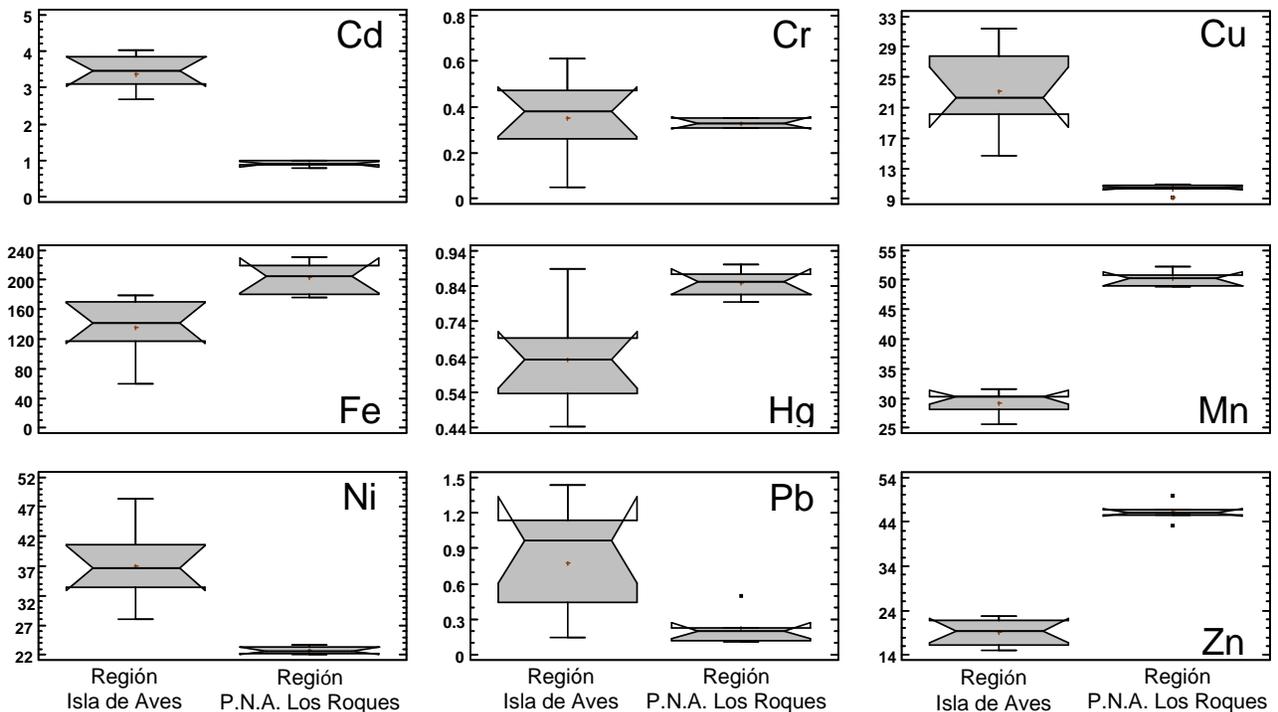
Para la especie *N. erecta* los resultados indicaron una exposición comparable a Cr, Cu y Zn entre las dos regiones; una mayor exposición a Cd, Hg y Ni en la región Isla de Aves, y de Fe, Mn y Pb en la región P.N.A. Los Roques.

Como se observa, en general, los resultados entre regiones obtenidos para Cd, Cr y Ni concuerdan entre las especies y muestran que la concentración en la biota tiene relación con el contenido de los elementos en los sedimentos de cada región, lo cual es de esperar puesto que son especies sésiles. Sin embargo, los resultados obtenidos en la región P.N.A. Los Roques sorprenden, dado que sus sedimentos presentaron concentraciones comparables de Fe, Hg, Mn y Zn a los obtenidos en la región Isla de Aves, mientras que las especies colectadas en esta región, presentan, en general, mayores concentraciones de estos elementos que en la de Isla de Aves. Los estudios de PCA (Figura 17) muestran gráficamente los mismos resultados.

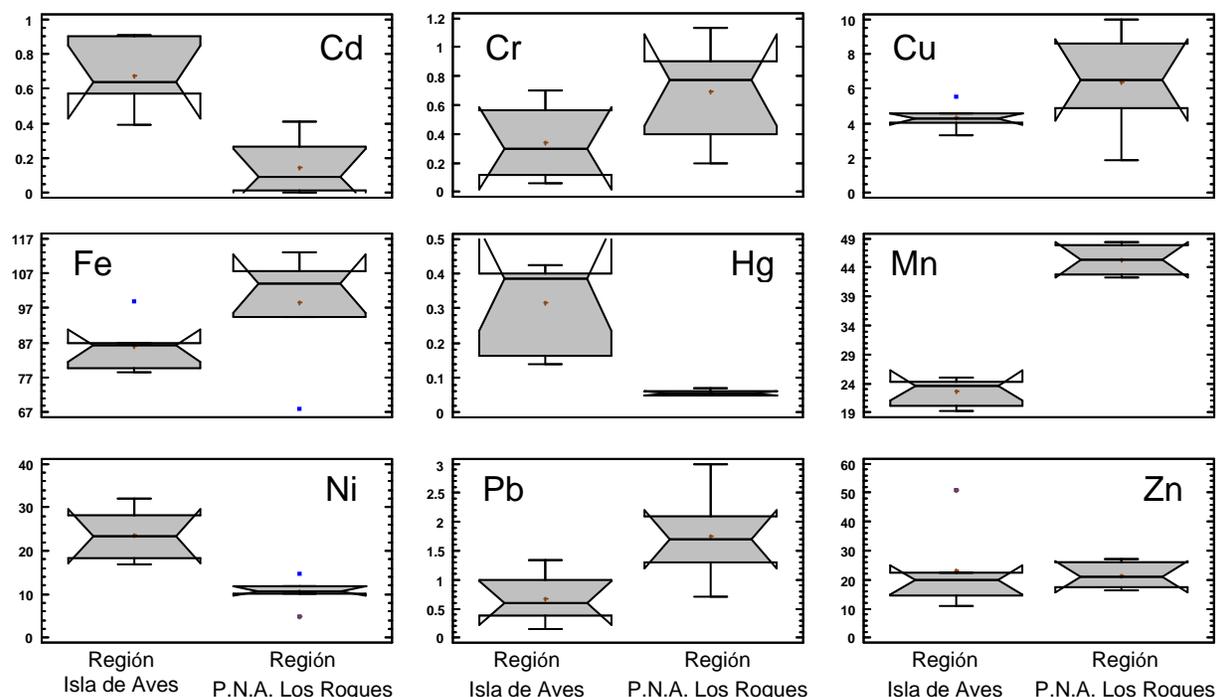
### Especie *A. compressa*



### Especie *A. fistularis*



**Figura 18.** Diagrama de cajas y bigotes para las especies *A. compressa* y *A. fistularis*. Concentración en mg Kg<sup>-1</sup> sobre peso seco



**Figura 19.** Diagrama de cajas y bigotes para la especie *N. erecta*. Concentraciones en  $\text{mg Kg}^{-1}$  sobre peso seco

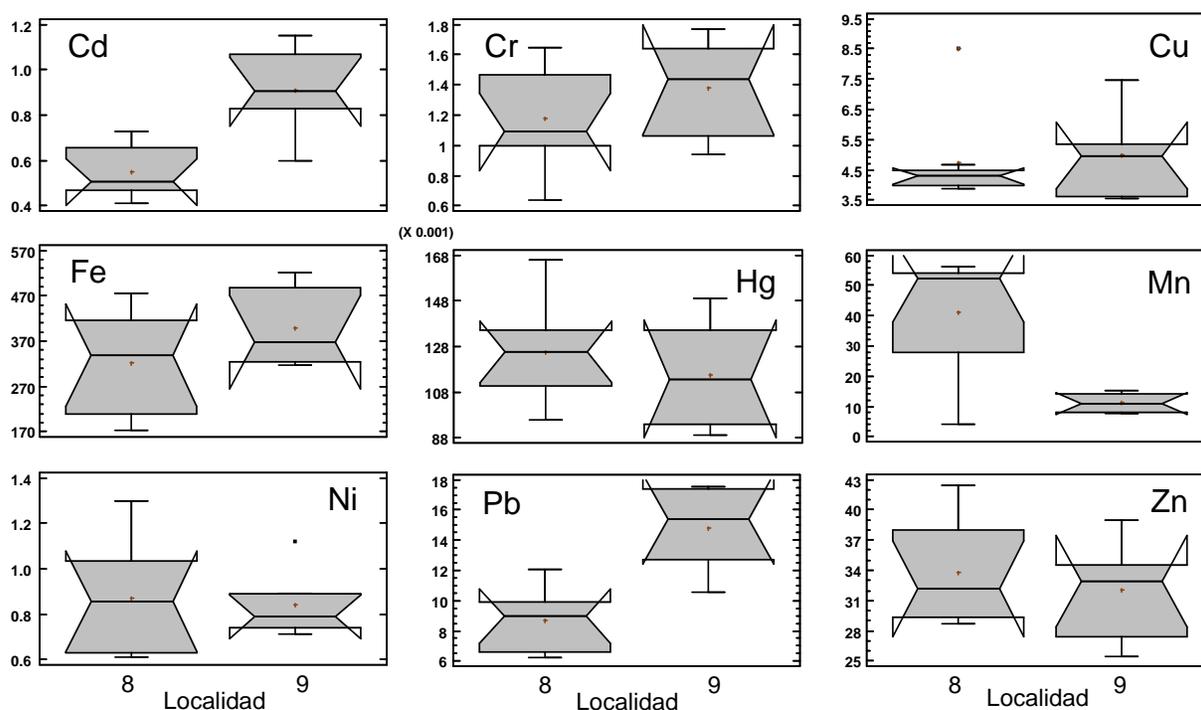
### Estudios de contraste entre localidades

Los estudios de contraste fueron realizados en la región P.N. Morrocoy donde se colectó la especie *A. viridis* en dos localidades, y en la región Isla de Aves para la especie *A. compressa*, colectada en dos localidades y la especie de alga *D. ciliolata* colectada en tres localidades. Los resultados se muestran en los Apéndices 18, 19 y 20.

En la región P.N. Morrocoy, de acuerdo a los resultados obtenidos para la especie de esponja *A. viridis* (Figura 20), no existen diferencias en la exposición a Cr, Cu, Fe, Hg, Ni y Zn entre las localidades 8 y 9; mientras que la localidad 8 presenta mayor exposición al Mn y la localidad 9 al Cd y Pb.

En la región Isla de Aves, los resultados con *A. compressa* no mostraron diferencias de exposición entre las localidades para los elementos Cr, Cu, Fe, Hg y Ni. Se obtuvo una mayor exposición de Mn y Pb en la localidad 1, al oeste franco de la isla,

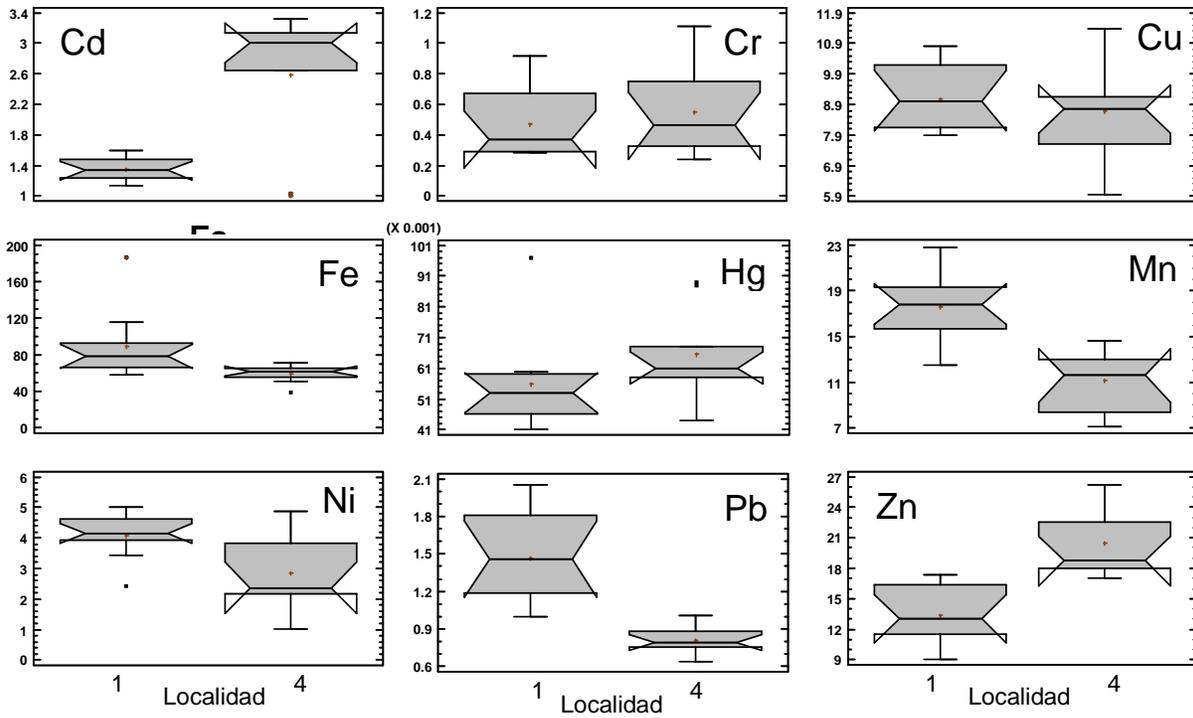
y de Cd y Zn en la localidad 4, al noroeste de la isla (Figura 21). Por su parte, los resultados con *D. ciliolata* en esta misma región muestran una exposición comparable de Cd, Cr, Cu, Hg y Mn entre las localidades 4, 5 y 6; una mayor exposición al Ni en la localidad 4 y de Fe, Pb y Zn en la localidad 6, ambas situadas al noroeste de la isla. Es importante aclarar que para Cu y Hg las concentraciones promedio obtenidas resultaron mayores en las localidades 6 y 4, respectivamente pero, la dispersión de la data conduce a no poder determinar diferencias significativas ( $P \leq 0,05$ ) entre dichas localidades.



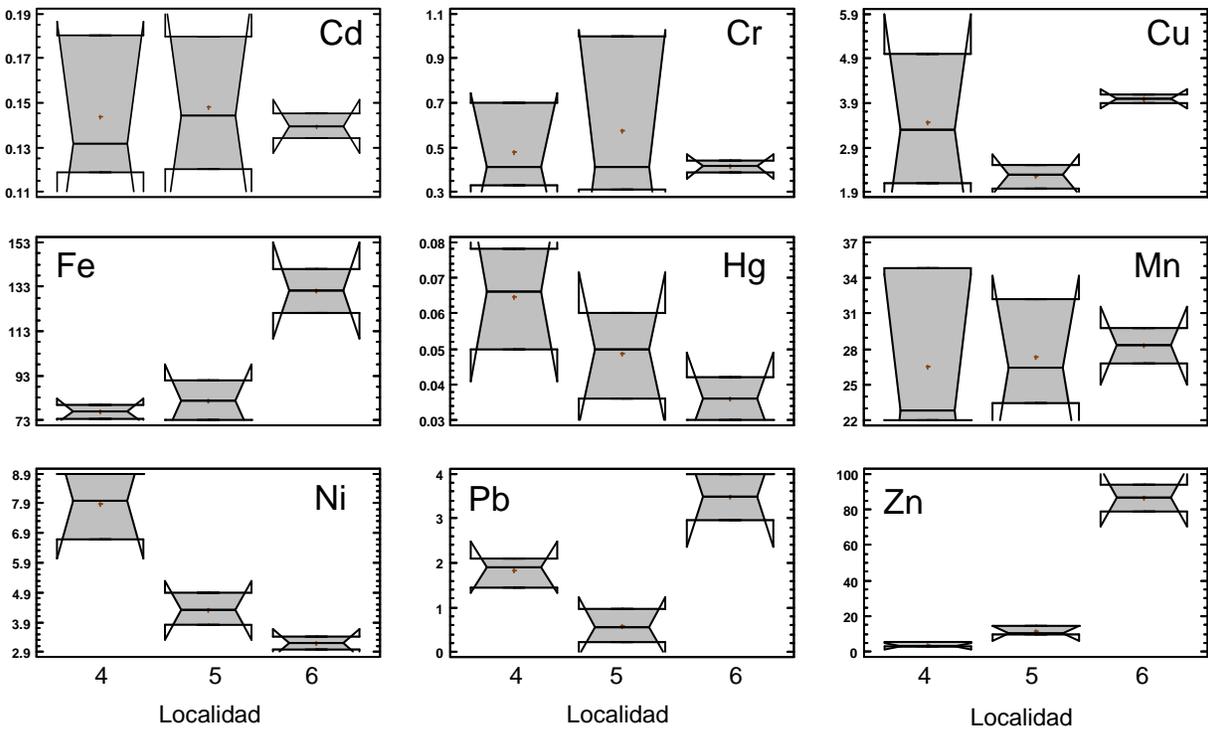
**Figura 20.** Diagrama de cajas y bigotes para la especie *A. viridis*. Concentraciones en  $\text{mg Kg}^{-1}$  sobre peso seco

Los resultados del contraste entre localidades en la región Isla de Aves obtenidos con dos especies tan diferentes como la esponja *A. compressa* y el alga *D. ciliolata* coinciden en señalar que la región presentaría concentraciones comparables

**Especie *A. compressa***



**Especie *D. ciliolata***



**Figura 21.** Diagrama de cajas y bigotes para las especies *A. compressa* y *D. ciliolata*. Concentraciones en  $\text{mg Kg}^{-1}$  sobre peso seco

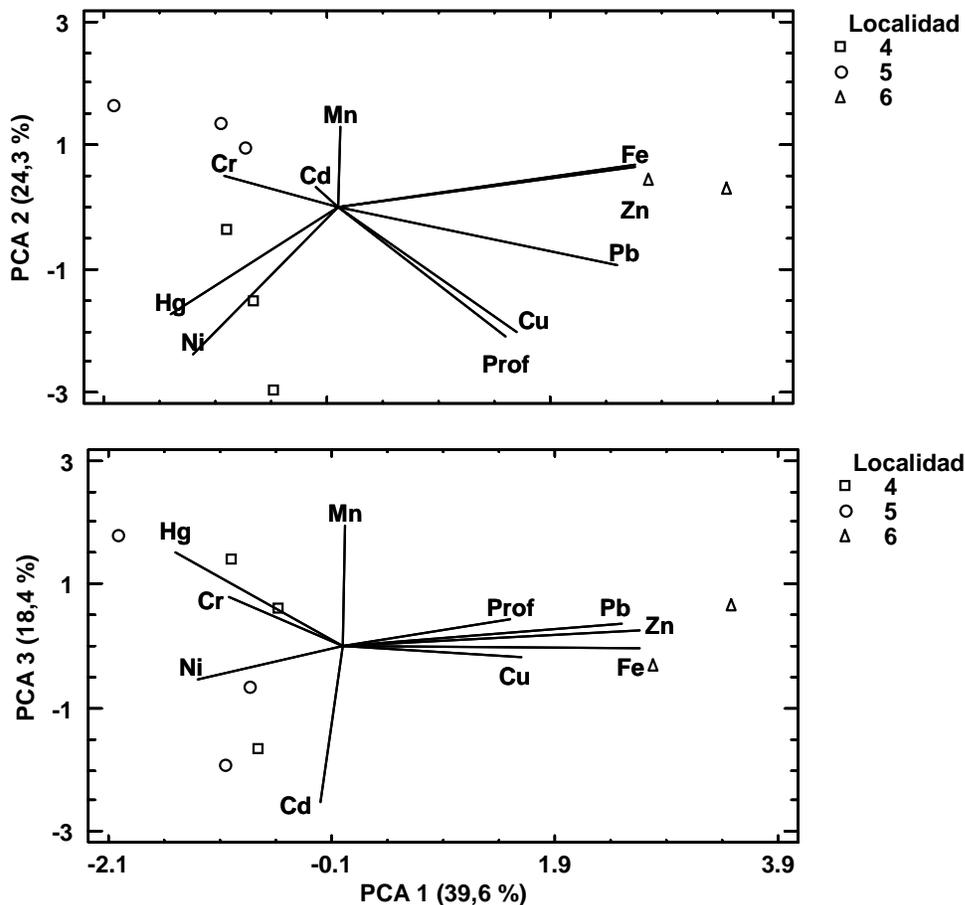
entre sus localidades de Cr, Cu y Hg. Respecto a los otros elementos, las diferencias pudieran relacionarse con la ubicación de las localidades, estando la localidad 6 más cercana a la isla y más expuesta a las emisiones antrópicas de Fe, Pb, y Zn de la base naval, de acuerdo a los resultados de *D. ciliolata*, ya que en esta localidad no se colectaron muestras de esponjas. Aunque también pudieran deberse a diferencias entre las especies respecto a su selectividad y capacidad de bioacumulación.

Los resultados del análisis de PCA muestran gráficamente la distribución espacial de la concentración de los elementos en *D. ciliolata* de la región Isla de Aves, y aun cuando sus resultados son cualitativos, concuerdan con los resultados del estudio estadístico de contraste de la concentración entre localidades. Los tres componentes principales obtenidos, que explican el 82% de la variabilidad de la data ( $P \geq 0,05$ ) (Apéndices 21 y 22), representan los biplots del PCA 1 vs. PCA 2 y PCA1 vs. PCA 3 de la Figura 22, donde se observa en el PCA 1 la correlación entre los elementos Fe, Pb, Zn y Cu, asociados a la localidad 6 y a la profundidad; el Hg y Ni se encuentran correlacionados en el PCA 1 y PCA 2 y se presentan asociados a la localidad 4; mientras el Mn, Cr y Hg presentan peso importante en el PCA 3, donde se encuentran correlacionados entre sí, pero no asociados a alguna localidad particular.

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

El Factor de Bioacumulación (BAF) se define como la concentración de una sustancia en el tejido de un organismo dividida por la concentración en el medio ambiental del cual toma el alimento (EPA, 1999).

McGeer, J. et al. (2003) y EPA (2004) señalan que la biota se ha desarrollado y evolucionado en presencia de metales y, por lo tanto, ha desarrollado la capacidad de manejar la acumulación de metales, al menos hasta cierto punto. Para los elementos que no son nutrientes esenciales, esta capacidad elimina y secuestra especies



**Figura 22.** Biplots de los componentes principales para *D. ciliolata* en la región Isla de Aves

potencialmente tóxicas de los sitios de acción. Para los elementos esenciales, los procesos de eliminación y secuestro que minimizan la toxicidad se complementan con la capacidad de regular las concentraciones. Como resultado, las concentraciones de los nutrientes minerales esenciales en los organismos tienden a estar altamente reguladas en comparación con los elementos no esenciales. Por ejemplo, en la trucha arco iris, las concentraciones de Zn y Cu en todo el cuerpo y tejido no están tan bien correlacionadas con la concentración de exposición como las concentraciones de Cd en todo el cuerpo y tejido.

En el caso de las esponjas y algas sésiles analizadas en este trabajo, el BAF fue determinado mediante la relación entre la concentración en la especie y la

concentración en el sedimento. En la Tabla 29 se muestran los resultados obtenidos (mayores a 1) los cuales muestran que, en general, para los elementos esenciales mayoritarios, Fe y Mn se obtienen valores muy bajos independientemente de la región y de la especie, lo cual refiere a la capacidad de los organismos de regular la concentración de estos elementos, tal como menciona la literatura (McGeer, J. et al., 2003). Para los elementos trazas y tóxicos como el Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb y Zn se presentan dos casos: valores de BAF que llegan a ser importantes para los elementos tóxicos Cd, Hg y Ni, y valores bajos, hasta menores de la unidad, para elementos trazas esenciales y/o tóxicos como Cu, Cr, Pb y Zn. En este caso, uno de los factores a considerar es la selectividad y capacidad de cada especie para bioacumular o no un elemento dado.

En la Figura 23 se muestra la relación entre el BAF determinado para varios elementos y la concentración del elemento en las especies analizadas en las regiones de estudio. Los mayores valores del BAF se obtuvieron para el Hg, seguido del Cd y luego el Ni, lo cual reflejaría la selectividad y capacidad de bioacumulación de las especies en consideración. Los gráficos muestran que los valores de BAF aumentan con la concentración en las especies, lo cual se espera. También se observa que para un elemento dado, la relación entre el BAF y la concentración en una especie dada, presenta pendientes que difieren entre las regiones, y hasta entre localidades dentro de una misma región, lo cual es consecuencia de las diferentes concentraciones en los sedimentos de cada región y localidad.

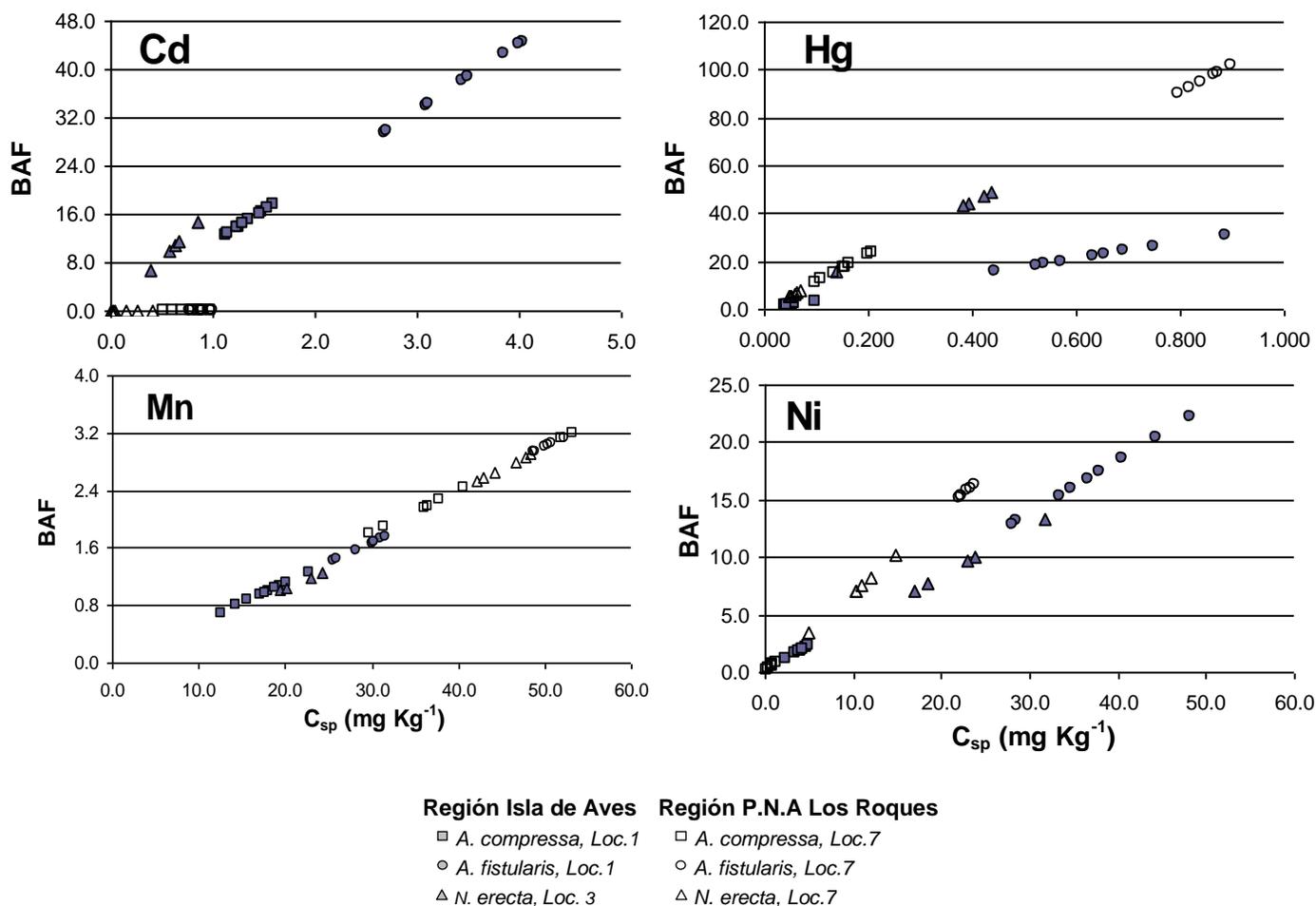
Sin embargo, lo que merece mayor consideración es la obtención, para un elemento dado, de valores de BAF mayores en muestras de la misma especie que contienen concentración menor o comparable del elemento. Esto es consecuencia del efecto de la concentración de los sedimentos en la determinación del BAF, es decir, para concentraciones comparables de un elemento en una misma especie, se obtienen

valores de BAF menores en la región donde los sedimentos presentan mayor concentración, lo cual es inconsistente.

**Tabla 29.** Factor de bioacumulación (BAF) en algas y esponjas \*

Especie/Región	Localidad	N	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Algas</b>											
<b><i>D. ciliolata</i></b>											
Isla de Aves	Todas	8	1,6 - 2,4 (2,0)			2 - 4 (2)	2 - 4 (3)	1 - 2 (2)	1 - 4 (2)		0,3 - 10 (3)
	4	3	1,6 - 2,4 (1,9)			1,9 - 2,1 (2,0)	3 - 4 (4)	1 - 2 (1)	3 - 4 (4)		
	5	3	1,7 - 2,4 (2,0)			1,9 - 2,4 (2,1)	2 - 3 (3)	1 - 2 (2)	1,7 - 2,2 (1,9)		1 - 2 (1)
	6	2	1,8 - 2,0 (1,9)			3 - 4 (3)	1,8 - 2,2 (2,0)	1 - 2 (2)	1 - 2 (1)	1 - 2 (1)	8 - 10 (9)
<b>Esponjas</b>											
<b><i>A. compressa</i></b>											
Isla de Aves	1	10	13 - 18 (15)			1 - 5 (2)	1 - 3 (2)		1 - 2 (2)		0,7 - 1,2 (1,0)
P.N.A. Los Roques	7	8			4 - 13 (8)	1 - 5 (3)	11 - 24 (17)	2 - 3 (2)		1 - 3 (2)	5 - 12 (8)
<b><i>A. fistularis</i></b>											
Isla de Aves	1	9	30 - 45 (37)		2 - 4 (3)	2 - 5 (3)	16 - 31 (22)	1 - 2 (2)	13 - 22 (17)		1 - 2 (1)
P.N.A. Los Roques	7	6			23 - 27 (26)	4 - 6 (5)	90 - 102 (96)	2,9 - 3,1 (3,0)	15 - 16 (16)		14 - 17 (15)
<b><i>A. viridis</i></b>											
P.N. Morrocoy	Todas	14	43 - 75 (57)		1 - 3 (1)		10 - 23 (15)	0,2 - 3,0 (1,5)		1 - 4 (2)	2 - 3 (2)
	8	8	43 - 75 (57)		2 - 3 (2)		14 - 23 (18)	0,2 - 3,0 (2,2)		1 - 2 (1)	2 - 3 (2)
	9	6					10 - 17 (13)			2 - 4 (3)	1,5 - 2,3 (1,9)
<b><i>N. erecta</i></b>											
Isla de Aves	3	5	7 - 15 (11)			2,1 - 2,3 (2,2)	16 - 49 (40)	1,0 - 1,3 (1,2)	7 - 13 (10)		2 - 4 (3)
P.N.A. Los Roques	7	6			5 - 26 (16)	2 - 3 (3)	6 - 8 (6)	2,5 - 2,9 (2,7)	3 - 10 (7)	1 - 3 (2)	5 - 9 (7)

\*Intervalos y promedios en paréntesis del BAF para valores  $\geq 1$ , determinados considerando la concentración total en los sedimentos



**Figura 23.** Relación entre el BAF y la concentración en las especies de esponjas

Además, la relación entre la concentración de los elementos en las especies y la concentración en los sedimentos varía entre los elementos, lo cual se espera, pero la relación puede ser negativa, lo cual sorprende. En los gráficos de la Figura 24, que consideran la data de las especies comunes colectadas en las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques, se observa que la concentración de algunos elementos en las especies disminuye con el aumento de la concentración de exposición. Esto ocurre de manera clara para los mayoritarios esenciales Mn y Zn y para el traza tóxico Pb. Para los elementos traza tóxicos Cd y Ni la tendencia es opuesta y para otros elementos como Cr, Cu y Hg la tendencia no es clara. Al considerar la data de todas las especies

en todas las regiones (Figura 25), los gráficos presentan mayor dispersión aunque sigue observándose la relación negativa para algunos elementos como el Zn y el Mn y la positiva para el Cd. La dispersión debe estar relacionada con la diferencia en los procesos de bioacumulación y eliminación de un elemento dado que presenta cada especie. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por McGeer, J., et al. (2003) y muestran que los valores de BAF dependen de la concentración de exposición.

McGeer, J., et al. (2003) señalaron que el BAF, fue diseñado como un criterio para identificar el riesgo y clasificar sustancias orgánicas peligrosas para los ambientes acuáticos, y se ha extendido para otras sustancias incluyendo los metales. Estos autores trabajaron con datos de la literatura provenientes de especies de ambientes acuáticos, la mayoría invertebrados y peces, y muestran la variabilidad de la data que dificulta establecer los valores de riesgo del BAF, así como una relación inversa entre los valores del BAF y la concentración del medio de exposición. Argumentan que la definición del BAF se fundamenta en la independencia entre la bioacumulación en la especie y la concentración de exposición, lo cual se cumple con sustancias orgánicas sintéticas tóxicas, pero que no se cumple en el caso de los metales, tanto esenciales como tóxicos, presentes de manera natural en el ambiente, donde la biota desarrolló procesos diversos de regulación y bioacumulación que limitan la aplicación del BAF. Por ello, propusieron un nuevo criterio denominado factor de acumulación (ACF) que relacionaría el incremento en la concentración en la especie con el incremento en la concentración de exposición. Con la aplicación de este nuevo criterio obtuvieron mejores resultados con Zn, pero falló con otros elementos (Cd, Cu, Ni y Pb) por lo que concluyen que tanto el BAF como el ACF no pueden emplearse como criterios para la determinación e identificación del riesgo de sustancias tóxicas, como los metales, en los ambientes acuáticos.

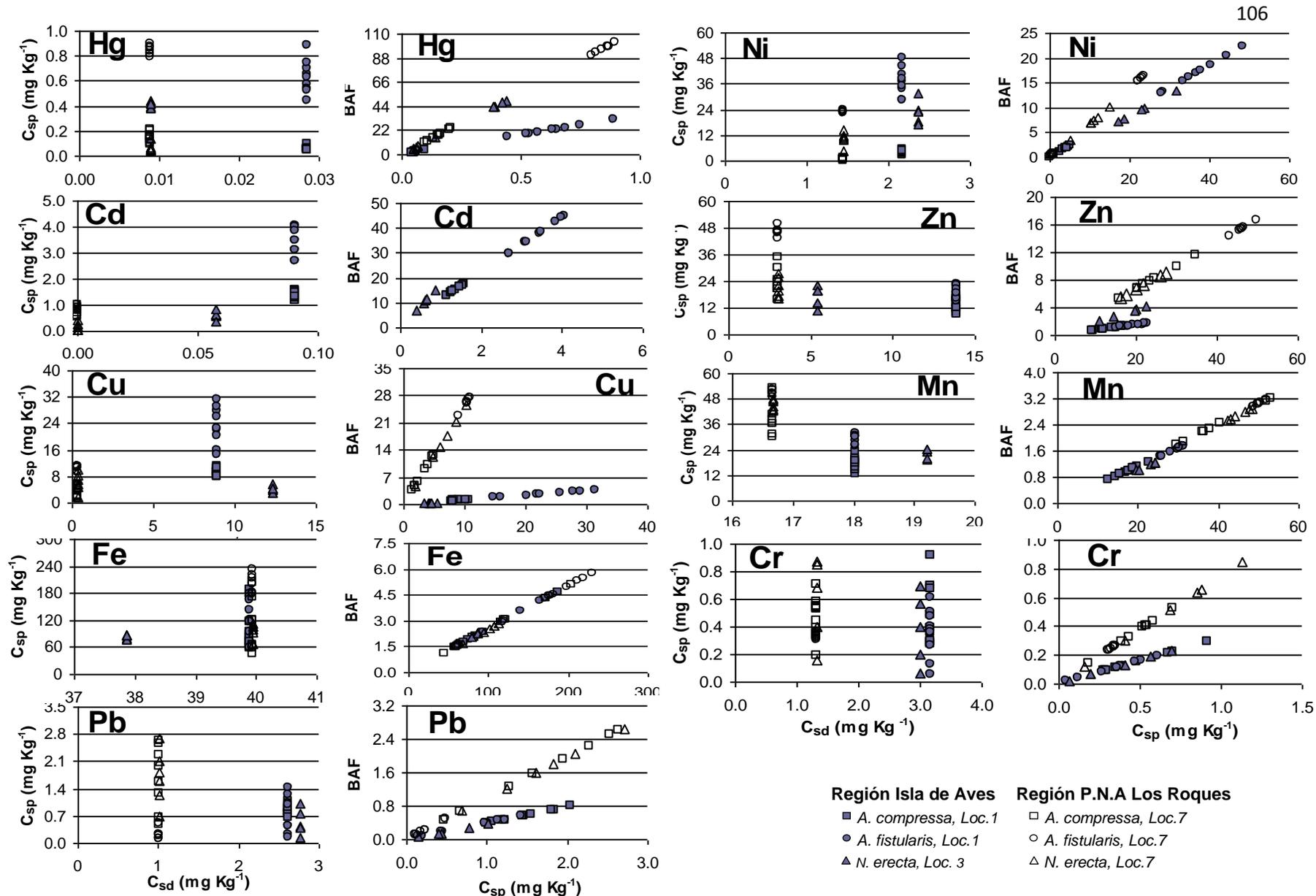


Figura 24. Gráficos de dispersión de la concentración en las especies y el BAF para especies comunes de biota entre regiones

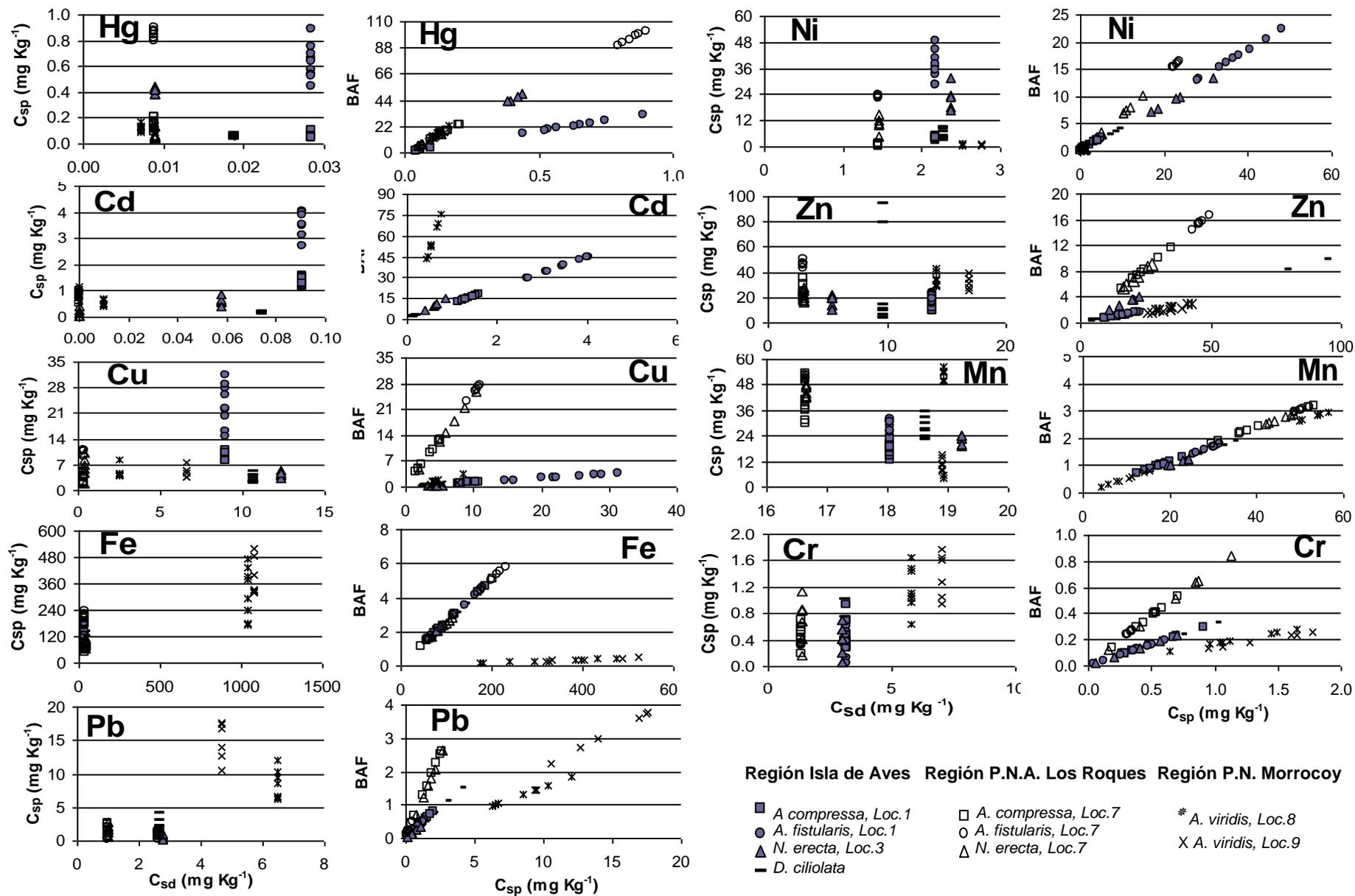


Figura 25. Gráficos de dispersión de la concentración en las especies y el BAF para todas especies de biota

Teniendo en cuenta esta información, así como los resultados obtenidos, los valores de BAF calculados no pueden ser empleados como criterio para comparar el nivel de exposición entre localidades o regiones con diferente nivel de exposición, aun considerando una misma especie, teniendo que aplicarse pruebas de contraste de las concentraciones determinadas en especies comunes (Sección 5.3, Estudios de contraste). Sin embargo, dentro de una misma región o en localidades que presentan el mismo nivel de exposición (concentración en los sedimentos), el BAF pudiera emplearse como criterio para determinar las diferencias entre las especies respecto a su selectividad y capacidad para bioacumular diferentes metales.

Con este enfoque, los resultados del BAF obtenidos en la región del P.N.A. Los Roques muestran que las especies *A. fistularis* y *N. erecta*, correspondientes a diferentes familias, muestran selectividad para bioacumular Cd, Hg y Ni, presentando *A. fistularis* la mayor capacidad de bioacumulación para los tres elementos. Los minoritarios esenciales Cu y Zn también pudieran ser acumulados por ambas especies aunque con menor capacidad. Las especies *A. compressa* y *A. viridis*, pertenecientes a la misma familia y género, pueden acumular Cd y Hg, pero no se pudo comparar su capacidad de bioacumulación porque las especies correspondieron a diferentes regiones. El alga *D. ciliolata*, muestreada en la región Isla de Aves, puede acumular Zn aunque con baja capacidad de bioacumulación. Ninguna de las especies estudiadas presentó selectividad para bioacumular las trazas tóxicas de Cr y Pb, ni los elementos esenciales mayoritarios Fe y Mn. Los resultados de selectividad de las especies *A. compressa*, *A. fistularis* y *N. erecta* coinciden con los reportados por Rotundo, F. (2018).

## VI. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mostraron que los sedimentos de las regiones presentan diferencias en su distribución granulométrica, observándose en la región Isla de Aves el menor porcentaje de la fracción  $<210 \mu\text{m}$ , y en las regiones P.N.A. Los Roques y P.N. Morrocoy porcentajes mayores y comparables entre sí de esta fracción, lo cual se relacionó con diferencias litogeoquímicas de las regiones, así como con posibles efectos antrópicos.

De acuerdo a valores internacionales considerados como no contaminados, los sedimentos de las tres regiones, a excepción del Cd y Cu en la región Isla de Aves, se encontraron por debajo de los valores reportados por Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961) para rocas carbonáticas y sedimentos carbonáticos de mar profundo, lo que indicaría que los sedimentos no muestran exposición antrópica. Sin embargo, en las tres regiones se observó el enriquecimiento de la fracción  $<210 \mu\text{m}$  con la mayoría de los elementos, lo cual apunta a cierto efecto antrópico. En la región Isla de Aves, las concentraciones obtenidas para Cd y Cu, superiores a las señaladas por Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961), y para Fe y Mn, muy inferiores a las señaladas por estos mismos autores, concuerdan con los resultados de Guaura, G. (2016) y Rotundo, F. (2018) en sedimentos en diferentes localidades de la región Isla de Aves, y se relacionaron con características litogeoquímicas de la zona determinada por la influencia de la actividad volcánica.

Los valores obtenidos para el factor de enriquecimiento normalizado y el *Igeo* con hierro indicaron deficiencia de enriquecimiento para la mayoría de los elementos en las tres regiones estudiadas, a excepción del Cd y Cu en la región Isla de Aves, lo cual se debe a la amplia diferencia entre las concentraciones de Fe obtenidas en los sedimentos y las reportadas por Turekian, K. y Wedepohl, K. (1961) empleadas como referencia, por lo tanto estos últimos resultados no se consideraron representativos.

Sin embargo, los resultados del estudio de biodisponibilidad y el RAC mostraron que los sedimentos de las tres regiones presentan un riesgo muy alto con algunos elementos como Hg, Ni, Pb y Zn. Aunque la clasificación del riesgo sea parecida entre las regiones, el posible efecto del riesgo es mayor en las zonas con mayor contenido, Hg de la región Isla de Aves, y Ni, Pb y Zn en la región P.N. Morrocoy.

Las muestras de algas *D. ciliolata* muestreadas en la región Isla de Aves presentaron concentraciones de Cr menores, de Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn mayores o dentro del intervalo reportado para regiones prístinas internacionales por Wallestein, F., et al. (2009), Farías, S., et al. (2002) y Vodopivec, C., et al. (2004); y menores o dentro de intervalos reportados en estudios tanto de la misma región como de otras regiones nacionales para distintas especies.

Las concentraciones obtenidas en las muestras de esponjas resultaron, para la mayoría de los elementos y en las tres regiones estudiadas, dentro de los intervalos reportados por Pan, K., et al. (2011) para el Mar Rojo y por Negri, A., et al. (2006) para la Antártida. En la región Isla de Aves, la concentración de los elementos en las especies *A. compressa* y *A. fistularis* no sufrieron variaciones importantes en el período 2013-2015 pues, las concentraciones obtenidas en este trabajo para la mayoría de los elementos se encuentran dentro de los intervalos reportados en estudios de la misma región. En la región P.N.A. Los Roques, las concentraciones obtenidas se encuentran dentro del intervalo señalado por estudios locales, a excepción del Cr y Pb que se encuentran ligeramente por encima. La especie *A. fistularis* presentó las concentraciones más elevadas de Cd, Cu, Hg y Ni; la especie *A. viridis* las de Cr, Fe y Pb; y todas las especies presentaron concentraciones comparables de Mn y Zn.

Los estudios de contraste realizados entre regiones con las especies *A. compressa* y *A. fistularis* indicaron una exposición comparable a Cr, Fe y Pb en las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques; mayor exposición a Cd, Cu y Ni en la región Isla de Aves y de Hg, Mn y Zn en la región P.N.A. Los Roques. Los resultados del

contraste entre estas dos regiones obtenidos con *N. erecta* difirieron de los obtenidos con *A. compressa*, aunque pertenecen a la misma familia. En relación al contraste entre localidades realizados en la región P.N. Morrocoy con la especie *A. viridis* mostraron mayor exposición a Mn en la localidad 8 y a Cd y Pb en la localidad 9; y en la región Isla de Aves, empleando la especie *A. compressa*, mayor exposición a Mn y Pb en la localidad 1 y a Cd y Zn en la localidad 4, mientras que los resultados obtenidos con la especie de alga *D. ciliolata*, mostraron una mayor exposición a Ni en la localidad 4, y a Fe, Pb y Zn en la localidad 6. Los resultados también mostraron que en la región Isla de Aves la concentración en la biota guarda relación directa con la concentración en los sedimentos, mientras que en la región P.N.A. Los Roques se obtienen concentraciones en la biota superiores a las obtenidas en Isla de Aves, para elementos cuya concentración en los sedimentos es menor o comparable.

De acuerdo a los valores del factor de bioacumulación (BAF) obtenidos, los elementos mayoritarios no son bioacumulados por las especies consideradas. Las especies *A. fistularis* y *N. erecta*, pertenecientes a diferentes familias, presentaron selectividad para bioacumular Cd, Hg y Ni, así como Cu y Zn con menor capacidad, teniendo *A. fistularis* la mayor capacidad de bioacumulación; las especies *A. compressa* y *A. viridis*, pertenecientes a la misma familia y género, presentaron selectividad para bioacumular Cd y Hg. Como era de esperar, los valores del BAF aumentaron con la concentración en las especies, sin embargo, para muestras de la misma especie con concentraciones comparables de un elemento se obtuvieron valores de BAF que difieren con las concentraciones de los sedimentos de origen. Además, la relación entre la concentración en las especies y la de los sedimentos no presentó tendencia definida, disminuyendo para algunos elementos como el Mn, Zn y Pb, y aumentando para otros. Como consecuencia, el BAF no puede emplearse como un criterio de riesgo. No obstante, pudo emplearse para determinar la selectividad y capacidad de bioacumulación de las especies. En base a esto, los resultados del BAF mostraron la selectividad de las especies *A. fistularis* y *N. erecta* para bioacumular Cd, Hg, y Ni; de la

especie *A. compresssa* y *A. viridis* para bioacumular Cd y Hg, y de la especie de alga *D. ciliolata* para bioacumular Zn, aunque con baja capacidad.

Estos resultados muestran las limitaciones que presenta el uso de los criterios del FE, Igeo y BAF para establecer el riesgo ambiental, siendo más idóneos el criterio del RAC y el empleo de especies biomonitoras como indicadores del estado ambiental. En el caso del empleo de especies biomonitoras debe emplearse una misma especie para realizar los estudios de contraste, y preferiblemente, más de una, puesto que la concentración en la especie depende de su selectividad y capacidad de bioacumulación. De esta manera, sólo se pudo realizar el contraste entre las regiones P.N.A. Los Roques e Isla de Aves, presentándose niveles comparables de Cr y Pb en ambas regiones, en la primera región un mayor nivel de exposición a Hg, Mn y Zn, y en la segunda de Ni, puesto que los niveles de Cu y Cd tienen origen litogeoquímico. En la región del P.N. Morrocoy, aunque no se analizó la misma especie biomonitora, es de esperar un mayor nivel de exposición que en las otras regiones, dadas las concentraciones más elevadas de Cr, Fe, Ni y Pb obtenidas en sus sedimentos y una fracción biodisponible comparable o mayor, respecto a las otras regiones.

## VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Albert, L.** Contaminación ambiental. Origen, clases, fuentes y efectos. En: Albert, Lilia. Conceptos básicos de toxicología ambiental. Metepec, México: ECO; 1997.p. 38-52.

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

**Amend, T., Antczak, M. & A., Delgado, J., Guada, H., Rodríguez, B., Vernet, P.** Parques Nacionales y Conservación Ambiental. Parque Nacional Archipiélago Los Roques. Vol 3. Caracas, Venezuela: Editorial Torino; 1992.

**Ávila, H., Gutiérrez, E., Ledo, H., Araujo, M., Sánquiz, M.** Heavy metals distribution in superficial sediments of Maracaibo Lake (Venezuela). Rev Téc Ing Univ Zulia. 2010; 33(2):122-129.

**Barnes, R.** Zoología de los invertebrados. 5º ed. México: Editorial Interamericana; 1989.

**Bergquist, P.** Sponges. [Internet]. Gran Bretaña. University of California press.1978. Consultado: Octubre 2016. Disponible en: <https://books.google.co.ve/books?id=MWtPaEo398YC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>

**Booolootian, R.** Zoología. Biblioteca científica tecnológica. Vol 1. México: Editorial Limusa, S.A.; 1989.

**Buchman, M. F.** NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1. [Internet]. Seattle WA, Office of Response and Restoriation Division, National Oceanic

and Atmospheric Administration. 2008. Consultado: Marzo 2018. Disponible en: <https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/9327>

**Caldera, Y., Gutiérrez, E., Polanco, D.** Análisis de metales en aguas y sedimentos del Parque Nacional Morrocoy aplicando métodos estadísticos multivariantes. *Ciencia*. 2005; 13(4):449-463.

**Camaray, M.** (2012). Metales pesados en algas marinas (*Ulva lactuca* y *Padinagymnospora*) de Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

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

**Capó, M.** Principios de ecotoxicología. Diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente. [Internet]. Madrid, España: Editorial Tébar; 2007 [Citado Octubre 2016]. Disponible en: [https://books.google.co.ve/books?id=86oL\\_Ybnwn8C&pg=PA139&lpg=PA139&dq=biomonitores+y+bioindicadores&source=bl&ots=YhLPIVc4f8&sig=ZJJbj\\_sCR37SC74y-HssRRpzXS8&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjZ-5H-tdXPAhUE0iYKHe45DfkQ6AEINDAE#v=onepage&q=biomonitores%20y%20bioindicadores&f=false](https://books.google.co.ve/books?id=86oL_Ybnwn8C&pg=PA139&lpg=PA139&dq=biomonitores+y+bioindicadores&source=bl&ots=YhLPIVc4f8&sig=ZJJbj_sCR37SC74y-HssRRpzXS8&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjZ-5H-tdXPAhUE0iYKHe45DfkQ6AEINDAE#v=onepage&q=biomonitores%20y%20bioindicadores&f=false)

**Carmona, J., Hernández, M., Ramírez, M.** Algas. Glosario ilustrado. 1º ed. México: Las prensas de ciencias; 2004.

**De la Lanza, G., Hernández, S., Carbajal, J.** Organismos indicadores de la calidad del agua y la contaminación (bioindicadores). [Internet]. 1ºed. México: Plaza y Valdés, S.A.; 2000. [Citado Octubre 2016]. Disponible en: [https://books.google.co.ve/books?id=DfXiBOYXb98C&pg=PA180&lpg=PA180&dq=alga+s+marinas+y+contaminaci%C3%B3n&source=bl&ots=9yOc0Ksm9M&sig=xb-WtQ\\_UQtgc2sJ6FUXNnfUNgA&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjl-7zq6-](https://books.google.co.ve/books?id=DfXiBOYXb98C&pg=PA180&lpg=PA180&dq=alga+s+marinas+y+contaminaci%C3%B3n&source=bl&ots=9yOc0Ksm9M&sig=xb-WtQ_UQtgc2sJ6FUXNnfUNgA&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjl-7zq6-)

[HPAhWDRCYKHTczBssQ6AEINzAF#v=onepage&q=algas%20marinas%20y%20contaminaci%C3%B3n&f=false](http://HPAhWDRCYKHTczBssQ6AEINzAF#v=onepage&q=algas%20marinas%20y%20contaminaci%C3%B3n&f=false)

**De la Orden, E.** Contaminación. Catamarca, Argentina: Editorial Científica Universitaria; 2007.

**Díaz, H., Bevilacqua, M., Bone, D.** Esponjas en manglares del Parque Nacional Morrocoy. Caracas, Venezuela: Fondo editorial acta científica venezolana; 1985.

**Dirección de Geografía y Cartografía de la Fuerza Armada.** Isla de Aves, bastión venezolano en el Mar Caribe. 2º ed. Caracas, Venezuela; 2002.

**Eisler, R.** Compendium of trace metals and marine biota. Vol 1. 1º ed. Gran Bretaña: Elsevier; 2010.

**Environment Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du.** Criteria for the Assessment of Sediment Quality in Quebec and Application Frameworks: Prevention, Dredging and Remediation. Québec; 2007.

**Etcheverry, H.** Algas marinas bentónicas de Chile. Uruguay: Unesco; 1986.

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

**Fernandez, A., Singh, A., Jaffé, R.** A literature review on trace metals and organic compounds of anthropogenic origin in the Wider Caribbean Region. Mar Pollut Bull. 2007; 54:1681-1691.

**Fuentes, M., Rojas, L., Díaz, A., Martínez, G.** Distribución de los metales pesados en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, Sucre, Venezuela. Rev Biol Trop. 2010; 58(3):129-140.

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

**Garcia, E. M., Bastidas, C., Cruz-Motta, J.J., Farina, O.** Antropogenic influences on heavy metals across marine habitats in the western coast of Venezuela. Elsevier. 2008; 28:2757-2766.

**Garcia, E. M., Bastidas, C., Cruz-Motta, J.J., Farina, O.** Metals in water and sediments of the Morrocoy National Park, Venezuela: Increased Contamination levels of cadmium over time. Water Air Soil Pollut. 2011; 214:609-621.

**GESAMP** (IMO/FAO/UNESCO-IOC/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection and Advisory Committee on Protection of the Sea. Protecting the oceans from Land-based Activities - Land-based sources and activities affecting de quality and uses of the marine, coastal and associated freshwater environment. 71<sup>o</sup> ed. GRID - Arendal (UNEP); 2001.

**Guaura, G.** (2016). Determinación de niveles base del 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.

**Hernández, D.** Contaminación ambiental. Causas, efectos y control. Maracaibo, Venezuela. 1990.

**Kabata-Pendias, A.** Trace elements in Soils and Plants. 4<sup>o</sup> ed. Boca Raton, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2010.

**Lawson D. R., Winchester J.** A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors. Atmospheric Environment. 1979; 10, 925-930.

**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.

Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

**Loska K., Wiechula D., Korus I.** Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environmental International*. 2004; 30:159-165.

**Maloney, N., Schubert, C., Marlowe, J., Ramsey, A.** Geología de la Isla de Aves, Venezuela. *Bol. Inf. A.V.G.M.P.* 1966; 11:235-242.

**Márquez, A., Senior, W., Fermín, I., Martínez, G., Castañeda, J., González, A.** Cuantificación de las concentraciones de metales pesados en tejidos de peces y crustáceos de la Laguna de Unare, estado Anzoátegui, Venezuela. *Rev Cient (Maracaibo)*. 2008; XVIII(1):73-86.

**Martín, A., Malavé, L., Sánchez, E., Aparicio, R., Arocha, F., Bone, D., et al.** Línea base ambiental plataforma deltana. 1ª ed. Caracas, Venezuela: A. Martín y D. Bone (ed.). Petróleos de Venezuela, S.A.; 2007.

**Martin, J. y Maybeck, M.** Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*. 1979; 7, 173-206.

**McGeer, J., Brix, K., Skeaff, J., DeForest, D., Brigham, S., Adams, W., et al.** Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environ Toxicol Chem*. 2003; 22:1017-1037.

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

**Méndez, J.** (1985). Transgresiones y regresiones marinas en el Pleistoceno tardío. Subsistencia y levantamiento en los Roques, Las Aves y La Blanquilla. VI Cong. Geol. Venez., 3: 5570-5597.

**Méndez, J.** Isla de Aves, formación. [Internet]. Venezuela. 1997. [Citado Octubre 2016]. Disponible en: <http://www.pdv.com/lexico/i60w.htm>

**Méndez, J.** (2006). Isla de Aves: Equilibrio entre la subsidencia, aumento del nivel del mar, acreción y progradación. Trabajo de Ascenso, Instituto Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

**Mohammed, A., May, T., Echols, K., Walther, M. Manoo, A., Maraj, D. et al.** Metals in sediments and fish from Sea Lots and point Lisas Harbors, Trinidad and Tobago. Mar Pollut Bull. 2012; 64:169-173.

**Muller, G.** Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und Seiner Nebenflüsse. Chemiker- Zeitung. 1981; 6:157-164.

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

**Pan, K., Lee, O., Qian, P., Wang, W.** Sponges and sediments as monitoring tools of metal contamination in the Eastern coast of the Red Sea, Saudi Arabia. Mar Pollut Bull. 2011; 62:1140-1146.

**Pazi, I.** Assessment of heavy metal contamination in Candarli Gulf sediment, eastern Aegean Sea. Environ Monit Assess. 2011; 174:199-208.

**Pérez, O. (2012).** Metales pesados en *Abudofduf saxatilis* del Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

**Pérez, T., Longet, D., Schembri, T., Rebouillon, P., Vacelet, J.** Effects of 12 years operation of sewage treatment plant on trace metal occurrence within a Mediterranean commercial sponge (*Spongia officinalis*, Demospongiae). Mar Pollut Bull. 2005; 50:301-309.

**Perin, G., Craboledda, L., Lúchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanetta, M. L. et al.** Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination. In: Lakkas, T. D. (Ed). 1985. Heavy Metals in the Environment, 2.

**Peña, E., Palacios, M., Ospina-Álvarez, N.** Algas como indicadores de contaminación. 1º ed. Cali, Colombia: Programa Editorial Universidad del Valle; 2005.

**Piccoli, L., Stockhausen, H.** (1991). Ambientes carbonáticos modernos en las áreas de Cayo Sombrero – Punta Tucacas y Chichiriviche. Edo. Falcón. Trabajo especial de grado, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

**Pinilla, G.** Indicadores biológicos en ecosistemas acuáticos continentales de Colombia. Compilación bibliográfica. Santa Fe de Bogotá, Colombia: Fundación Universidad de Bogotá, Jorge Tadeo Lozano; 2000.

**Rao, J., Srikanth, K., Pallela, R., Rao, T.** 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. 2009; 156:451-459.

**Rauret, G., López-Sánchez, J., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., et al.** Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediments and soil reference materials. J. Environ Monitor. 1999; 1:57-61.

**Rioja, E., Ruíz, M., Larios, I.** Tratado elemental de Zoología. 6º ed. México: Editorial Porrúa, S.A.; 1964.

**Rodríguez, E., Romero, D., Martínez, G., Fermín, I., Senior, W.** Influencia del río Manzanares en la biodisponibilidad de metales pesados (Co, Cr, Pb, Zn) en la zona costera frente a la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela. Avances en Química. 2012; 7(1):57-63.

**Rodríguez, L., Ramírez, A., Solé, M., Palmiotto, J.** Composición elemental en macroalgas marinas del Estado Nueva Esparta, Venezuela. *Acta Biol. Venez.* 2013; 33(1):43-60.

**Rotundo, F.** (2018). 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, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

**Schubert, C., Moticska, P.** Reconocimiento geológico de las islas venezolanas en el Mar Caribe, entre Los Roques y Los Testigos (Dependencias Federales). *Acta Cient. Venez* 1972; 23:210-223.

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

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

**Tarbuck, E., Lutgens, F.** *Ciencias de la Tierra. Una introducción a la geología física.* 8<sup>o</sup> ed. Madrid: Editorial Pearson Prentice Hall; 2005.

**Toro, L., Moreno, M., Gómez, A., Giraldo, J.** Metagabros de la Isla Gran Roque (Venezuela). *Geoquímica y petrografía. Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 2014; 38(148):312-320.

**Turekian, K., Wedepohl, K.** Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of América, Bulletin.* 1961; 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 2018.

**United State Environmental Protection Agency (EPA).** Fact Sheet: Technical Support Document, Volume 2: Development of National Bioaccumulation Factors. 2003.

**United State Environmental Protection Agency (EPA).** Thesaurus of Terms Used in Microbial Risk Assessment. [Internet]. 1999. Consultado Mayo 2018. Disponible en: [https://ofmpub.epa.gov/sor\\_internet/registry/termreg/searchandretrieve/termsandacronyms/search.do?search=&term=bioaccumulation%20factor&matchCriteria=Contains&checkedAcronym=true&checkedTerm=true&hasDefinitions=false](https://ofmpub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/termsandacronyms/search.do?search=&term=bioaccumulation%20factor&matchCriteria=Contains&checkedAcronym=true&checkedTerm=true&hasDefinitions=false)

**Urbani, F.** Geología de la Isla del Gran Roque, Parque Nacional Los Roques, Venezuela: guía de excursión. FUNVISIS y UCV. 2005.

**Urbina, I.** (2010). Evaluación de las concentraciones de Pb, Cd, Ni, Cr y Cu en *Amphimedon viridis* y *Niphates erecta* en ambientes contrastantes respecto al impacto antrópico. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

**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.

**Vodopivec, C., Farías, S., Smichowski, P.** Niveles de metales pesados en seis especies de algas marinas de la Península Antártica. Actas del Vº Simposio Argentino y Iº Latinoamericano sobre investigaciones Antártidas. Resumen expandido 2004; N° 203 BG, 4pp.

**Wallenstein, F., Couto, R., Amaral A., Wilkinson, M., Neto, A., Rodríguez, A.** Baseline concentrations in marine algae from Sao Miguel (Azores) under different ecological conditions – Urban proximity and shallow water hidrothermal activity. Mar Pollut Bull. 2009; 58(3):438-443.

**Zarzosa, Joaquín Domingo.** Nuevos aportes al conocimiento de la geología y geomorfología de Isla de Aves – Venezuela. Caracas: Editorial Arte; 1974.

**Zhang J., Liu C. L.** Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar. Coast. Shelf S.* 2002; 54, 1051-1070.

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

## VIII. APÉNDICES

Apéndice 1a. Figuras de mérito de las metodologías empleadas asociadas a la sensibilidad

Metal	LOD <sub>instrumental</sub> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	m <sub>0</sub> ( $\rho\text{g}$ )	LOD <sub>metodológico</sub> ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	FD	Muestras
Cd	0,060	2,91	0,0036	1	<i>A. compressa</i> (localidad 4 y 7), <i>A. fistularis</i> (localidad 7)
			0,0024	1,5	<i>D. ciliolata</i>
			0,0018	2	<i>A. compressa</i> (localidad 1)
			0,0014	2,5	<i>N. erecta</i> (localidad 2, 3 y 7)
			0,0012	3	<i>A. viridis</i> (localidad 8 y 9)
			0,0009	4	<i>A. compressa</i> (localidad 4)
			0,0004	5	Sedimentos (localidad 1, 3 y 7)
			0,0006	6	<i>A. fistularis</i> (localidad 1)
			0,0004	6	Sedimentos (localidad 1)
			0,0003	8	Sedimentos (localidad 8 y 9)
Cr	0,171	9,2	0,0103	1	<i>A. compressa</i> (localidad 4 y 7), <i>A. fistularis</i> (localidad 7)
			0,0069	1,5	<i>D. ciliolata</i>
			0,0051	2	<i>A. compressa</i> (localidad 1)
			0,0041	2,5	<i>N. erecta</i> (localidad 2, 3 y 7)
			0,0034	3	<i>A. viridis</i> (localidad 8 y 9)
			0,0026	4	<i>A. compressa</i> (localidad 4)
			0,0012	5	Sedimentos (localidad 1, 3 y 7)
			0,0017	6	<i>A. fistularis</i> (localidad 1)
			0,0010	6	Sedimentos (localidad 1)
			0,0007	8	Sedimentos (localidad 8 y 9)
Cu	1,038	22,45	0,0623	1	<i>A. compressa</i> (localidad 4 y 7), <i>A. fistularis</i> (localidad 7)
			0,0415	1,5	<i>D. ciliolata</i>
			0,0311	2	<i>A. compressa</i> (localidad 1)
			0,0249	2,5	<i>N. erecta</i> (localidad 2, 3 y 7)
			0,0208	3	<i>A. viridis</i> (localidad 8 y 9)
			0,0156	4	<i>A. compressa</i> (localidad 4)
			0,0073	5	Sedimentos (localidad 1, 3 y 7)
			0,0104	6	<i>A. fistularis</i> (localidad 1)
			0,0061	6	Sedimentos (localidad 1)
			0,0045	8	Sedimentos (localidad 8 y 9)
0,0036	10	Sedimentos (localidad 8 y 9)			

## 1b (continuación)

			1,3962	1	<i>D. ciliolata</i>
Fe	0,023	-	1,3962	1	<i>A. compressa</i> (localidad 1,4, 7), <i>A. fistularis</i> (localidad 1, 7), <i>N. erecta</i> (localidad 2,3), <i>A. viridis</i> (localidad 8 y 9)
			0,8145	1	Sedimentos (localidad 1, 3 y 7)
			0,6981	2	<i>A. viridis</i> (localidad 8)
			0,2715	3	Sedimentos (localidad 8 y 9)
			0,00008	5	<i>A. compressa</i> (localidad 4)
Hg	0,006	-	0,00004	5	Sedimentos
			0,00004	10	<i>D. ciliolata</i>
			0,00004	10	<i>A. compressa</i> (localidad 1, 4), <i>N. erecta</i> (localidad 2, 3 y 7), <i>A. viridis</i> (localidad 8 y 9)
			0,00002	20	<i>A. compressa</i> (localidad 7)
			0,00001	50	<i>A. fistularis</i> (localidad 1, 7)
Mn	0,011	-	0,6810	1	<i>D. ciliolata</i> , <i>A. compressa</i> (localidad 1,4, 7), <i>A. fistularis</i> (localidad 1, 7), <i>N. erecta</i> (localidad 2,3), <i>A. viridis</i> (localidad 8 y 9)
			0,3973	1	Sedimentos (localidad 1, 3 y 7)
			0,3405	2	<i>A. viridis</i> (localidad 8)
			0,1324	3	Sedimentos (localidad 8 y 9)
Ni	0,325	29,93	0,0195	1	<i>A. compressa</i> (localidad 4 y 7), <i>A. fistularis</i> (localidad 7)
			0,0130	1,5	<i>D. ciliolata</i>
			0,0098	2	<i>A. compressa</i> (localidad 1)
			0,0078	2,5	<i>N. erecta</i> (localidad 2, 3 y 7)
			0,0065	3	<i>A. viridis</i> (localidad 8 y 9)
			0,0049	4	<i>A. compressa</i> (localidad 4)
			0,0023	5	Sedimentos (localidad 1, 3 y 7)
			0,0033	6	<i>A. fistularis</i> (localidad 1)
			0,0019	6	Sedimentos (localidad 1)
			0,0014	8	Sedimentos (localidad 8 y 9)
			0,0011	10	Sedimentos (localidad 8 y 9)
Pb	0,839	74,6	0,0503	1	<i>A. compressa</i> (localidad 4 y 7), <i>A. fistularis</i> (localidad 7)
			0,0336	1,5	<i>D. ciliolata</i>
			0,0252	2	<i>A. compressa</i> (localidad 1)
			0,0201	2,5	<i>N. erecta</i> (localidad 2, 3 y 7)
			0,0168	3	<i>A. viridis</i> (localidad 8 y 9)
			0,0126	4	<i>A. compressa</i> (localidad 4)
			0,0059	5	Sedimentos (localidad 1, 3 y 7)
			0,0084	6	<i>A. fistularis</i> (localidad 1)
			0,0049	6	Sedimentos (localidad 1)
0,0037	8	Sedimentos (localidad 8 y 9)			
			0,0029	10	Sedimentos (localidad 8 y 9)

## 1c (continuación)

Zn	0,005	-	0,2874	1	<i>D. ciliolata</i> (localidad 4, 5 y 6), <i>A. compressa</i> (localidad 1,4, 7), <i>A. fistularis</i> (localidad 1, 7), <i>N. erecta</i> (localidad 2,3), <i>A. viridis</i> (localidad 8 y 9)
			0,1677	1	Sedimentos (localidad 1, 3 y 7)
			0,1437	2	<i>A. viridis</i> (localidad 8)
			0,0559	3	Sedimentos (localidad 8 y 9)
			0,0719	4	<i>D. ciliolata</i> (localidad 6)

## Apéndice 2. Coeficientes de variación (%)

Muestra	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Patrón	2	4	2	1	4	1	2	3	1
Algas	6	9	5	2	20	1	5	5	1
Esponjas	3	7	3	3	5	3	3	6	3
Sedimentos	14	5	1	3	4	1	3	3	1

## Apéndice 3. Ecuaciones de la recta

Metal	Ecuación de la recta	R <sup>2</sup>
Cd	$Abs_{Cd} = 0,03021 \frac{As^{-1}}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Cd} + 0,00469 As^{-1}$	0,9939
Cr	$Abs_{Cr} = 0,00955 \frac{As^{-1}}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Cr} + 0,00249 As^{-1}$	0,9988
Cu	$Abs_{Cu} = 0,00392 \frac{As^{-1}}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Cu} + 0,001060 As^{-1}$	0,9984
Fe	$Abs_{Fe} = 0,06162 \frac{UA}{mg L^{-1}} \times Conc_{Fe} + 0,02634 UA$	0,9999
Hg	$Abs_{Hg} = 0,08162 \frac{As^{-1}}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Hg} + 0,00282 As^{-1}$	0,9993
Mn	$Abs_{Mn} = 0,13605 \frac{UA}{mg L^{-1}} \times Conc_{Mn} + 0,00645 UA$	0,9999
Ni	$Abs_{Ni} = 0,00294 \frac{As^{-1}}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Ni} + 0,001691 As^{-1}$	0,9925
Pb	$Abs_{Pb} = 0,00118 \frac{As^{-1}}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Pb} + 0,00027 As^{-1}$	0,9995
Zn	$Abs_{Zn} = 0,30787 \frac{UA}{mg L^{-1}} \times Conc_{Zn} + 0,04351 UA$	0,9932

### Apéndice 4. Muestras descartadas por presentar datos considerados anómalos\*

Muestra	Localidad	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Algas</b>										
M 62	6			9,2 ± 0,1 (1)	315 ± 6 (2)				13,6 ± 0,6 (4)	248 ± 2 (1)
<b>Esponjas</b>										
AAc 20-1	4		1,6 ± 0,3 (20)							
Av-Bs 3	9								39 ± 11 (28)	

\*Concentración en mg Kg<sup>-1</sup> y coeficiente de variación entre paréntesis (%)

### Apéndice 5a. Concentración de metales en muestras de Isla de Aves\*

Muestra	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	
<b>Algas (<i>D. ciliolata</i>)</b>										
M 28	0,18 ± 0,01 (6)	0,7 ± 0,1 (20)	3,3 ± 0,2 (6)	80 ± 1 (2)	0,05 ± 0,01 (19)	22 ± 1 (6)	8,9 ± 0,1 (1)	2,1 ± 0,2 (10)	3,2 ± 0,5 (14)	
M 29	0,119 ± 0,009 (7)	0,41 ± 0,01 (3)	5,0 ± 0,2 (3)	73,7 ± 0,4 (1)	0,078 ± 0,002 (2)	22,8 ± 0,5 (2)	8,0 ± 0,3 (3)	1,91 ± 0,09 (5)	3,29 ± 0,05 (2)	
M 30	0,132 ± 0,002 (2)	0,33 ± 0,02 (6)	2,10 ± 0,08 (4)	77 ± 2 (3)	0,066 ± 0,005 (7)	34,85 ± 0,04 (0,1)	6,7 ± 0,1 (2)	1,46 ± 0,02 (2)	5,356 ± 0,005 (0,1)	
M 45	0,144 ± 0,002 (1)	0,411 ± 0,007 (2)	2,3 ± 0,1 (6)	91 ± 12 (13)	0,05 ± 0,01 (29)	23,5 ± 0,2 (1)	4,3 ± 0,2 (5)	0,97 ± 0,03 (3)	14,3 ± 0,6 (4)	
M 46	0,12 ± 0,01 (12)	1,0 ± 0,7 (67)	1,99 ± 0,09 (5)	73 ± 2 (3)	0,06 ± 0,02 (41)	32,2 ± 0,4 (1)	3,8 ± 0,2 (5)	0,56 ± 0,05 (9)	9,64 ± 0,09 (1)	
M 47	0,18 ± 0,02 (10)	0,31 ± 0,03 (9)	2,5 ± 0,1 (5)	82 ± 4 (5)	0,036 ± 0,002 (6)	26,4 ± 0,8 (3)	4,9 ± 0,2 (3)	0,23 ± 0,05 (20)	10,6 ± 0,1 (1)	
<b>M 62</b>	<b>0,159 ± 0,004 (2)</b>	<b>0,789 ± 0,002 (0,2)</b>	<b>9,2 ± 0,1 (1)</b>	<b>315 ± 6 (2)</b>	<b>0,052 ± 0,002 (3)</b>	<b>27,8 ± 0,6 (2)</b>	<b>4,4 ± 0,5 (11)</b>	<b>13,6 ± 0,6 (4)</b>	<b>248 ± 2 (1)</b>	
M 63	0,145 ± 0,007 (5)	0,44 ± 0,07 (17)	4,1 ± 0,1 (3)	121,36 ± 0,07 (0,1)	0,03 ± 0,01 (42)	26,8 ± 0,4 (1)	2,98 ± 0,07 (2)	2,97 ± 0,01 (0,5)	79 ± 2 (1)	
M 64	0,134 ± 0,006 (4)	0,39 ± 0,09 (24)	3,9 ± 0,2 (6)	141 ± 2 (1)	0,042 ± 0,003 (8)	29,8 ± 0,4 (1)	3,4 ± 0,2 (5)	4,0 ± 0,5 (13)	93,9 ± 0,7 (1)	
<b>Esponjas</b>										
<b>A. compressa</b>										
<b>AAc 20-1</b>	<b>2,00 ± 0,08 (4)</b>	<b>1,6 ± 0,3 (20)</b>	<b>7,3 ± 0,1 (2)</b>	<b>54,7 ± 0,3 (1)</b>	<b>0,061 ± 0,009 (14)</b>	<b>10 ± 1 (13)</b>	<b>1,9 ± 0,4 (23)</b>	<b>0,64 ± 0,01 (2)</b>	<b>11,9 ± 0,1 (1)</b>	
AAc 20-1b	2,64 ± 0,03 (1)	0,44 ± 0,03 (6)	7,4 ± 0,1 (1)	55,8 ± 0,3 (0,5)	0,058 ± 0,002 (3)	8,4 ± 0,2 (2)	2,36 ± 0,02 (1)	0,86 ± 0,03 (4)	17,0 ± 0,4 (2)	
AAc 20-2	2,8 ± 0,3 (9)	1,1 ± 0,2 (15)	8,8 ± 0,6 (7)	39 ± 18 (47)	0,068 ± 0,007 (10)	14,0 ± 0,9 (7)	3,8 ± 0,6 (15)	0,8 ± 0,3 (39)	17,43 ± 0,03 (0,2)	
AAc 20-3	3,14 ± 0,08 (3)	0,24 ± 0,03 (14)	11,4 ± 0,3 (3)	65,7 ± 0,5 (1)	0,061 ± 0,007 (12)	7,1 ± 0,2 (3)	1,48 ± 0,07 (5)	0,8 ± 0,1 (16)	18 ± 1 (7)	
AAc 20-4	3,3 ± 0,2 (5)	0,3 ± 0,1 (42)	8,4 ± 0,3 (4)	63,5 ± 0,5 (1)	0,061 ± 0,004 (6)	7,9 ± 0,4 (5)	2,18 ± 0,09 (4)	0,8 ± 0,2 (19)	24,0 ± 0,9 (4)	
AAc 20-5	3,14 ± 0,06 (2)	0,747 ± 0,008 (1)	7,6 ± 0,3 (4)	51 ± 2 (4)	0,06 ± 0,01 (20)	11,6 ± 0,5 (4)	3,99 ± 0,03 (1)	0,88 ± 0,04 (4)	18,7 ± 0,5 (3)	
AAc 20-6	3,2 ± 0,3 (8)	0,78 ± 0,04 (6)	10,63 ± 0,09 (1)	66 ± 3 (4)	0,088 ± 0,001 (1)	3,8 ± 0,1 (3)	14,58 ± 0,06 (0,4)	1,01 ± 0,08 (8)	23 ± 1 (6)	

## 5b (continuación)

AAc 20-7	1,011 ± 0,005 (0,5)	0,459 ± 0,001 (0,3)	9,14 ± 0,04 (0,4)	61,5 ± 0,7 (1)	0,058 ± 0,002 (3)	12,4 ± 0,4 (4)	4,89 ± 0,07 (2)	0,71 ± 0,05 (7)	26 ± 10 (37)
AAc 20-11	1,04 ± 0,04 (4)	0,5 ± 0,4 (66)	8,9 ± 0,2 (2)	62 ± 3 (4)	0,0440 ± 0,0005 (1)	11,3 ± 0,7 (6)	2,22 ± 0,06 (3)	0,64 ± 0,06 (9)	21,8 ± 0,7 (3)
AAc 20-12	3,0 ± 0,1 (4)	0,3 ± 0,2 (64)	6,0 ± 0,8 (13)	71 ± 2 (3)	0,09 ± 0,01 (14)	13,0 ± 0,3 (2)	1,0 ± 0,1 (12)	0,9 ± 0,1 (14)	18,0 ± 0,4 (2)
AAc 26-1	1,1347 ± 0,0004 (0,03)	0,3 ± 0,1 (39)	9,0 ± 0,2 (3)	62,3 ± 0,7 (1)	0,06 ± 0,01 (17)	12,5 ± 0,4 (3)	2,43 ± 0,02 (1)	1,9 ± 0,3 (16)	12,0 ± 0,1 (1)
AAc 26-2	1,48 ± 0,05 (3)	0,9 ± 0,1 (13)	9,11 ± 0,06 (1)	81 ± 51 (63)	0,05 ± 0,01 (23)	18 ± 3 (17)	3,44 ± 0,03 (1)	1,2 ± 0,3 (25)	9,6 ± 0,4 (4)
AAc 26-3	1,15 ± 0,03 (3)	0,28 ± 0,02 (6)	7,9 ± 0,3 (4)	57,61 ± 0,04 (0,1)	0,05 ± 0,01 (18)	14,4 ± 0,4 (3)	4 ± 2 (51)	1,5 ± 0,5 (35)	11,6 ± 0,2 (2)
AAc 26-4	1,60 ± 0,02 (1)	0,70 ± 0,04 (6)	10,8 ± 0,2 (2)	93 ± 42 (45)	0,052 ± 0,001 (3)	17,1 ± 0,7 (4)	4,62 ± 0,02 (0,4)	2,05 ± 0,09 (4)	16 ± 1 (8)
AAc 26-5	1,257 ± 0,003 (0,3)	0,67 ± 0,03 (5)	10 ± 3 (25)	187 ± 150 (80)	0,0464 ± 0,0002 (0,3)	19 ± 5 (25)	4,1 ± 0,1 (3)	1,45 ± 0,05 (3)	15,1 ± 0,4 (3)
AAc 26-6	1,53 ± 0,07 (4)	0,35 ± 0,09 (25)	9,0 ± 0,1 (2)	66,4 ± 0,9 (1)	0,0595 ± 0,0008 (1)	15,6 ± 0,2 (2)	4,7 ± 0,1 (3)	1,188 ± 0,005 (0,4)	14,0 ± 0,2 (1)
AAc 26-7	1,241 ± 0,001 (0,1)	0,4 ± 0,1 (33)	8,1 ± 0,4 (5)	116 ± 16 (14)	0,10 ± 0,06 (66)	20,0 ± 0,2 (1)	4,1 ± 0,1 (3)	0,999 ± 0,005 (0,5)	9,0 ± 0,4 (4)
AAc 26-8	1,36 ± 0,06 (4)	0,28 ± 0,03 (11)	8,3 ± 0,2 (2)	75 ± 1 (2)	0,059 ± 0,008 (13)	17,6 ± 0,1 (1)	5,0 ± 0,1 (2)	1,55 ± 0,01 (1)	17,35 ± 0,08 (0,4)
AAc 26-9	1,46 ± 0,02 (1)	0,2972 ± 0,0002 (0,08)	10,34 ± 0,06 (1)	84 ± 15 (18)	0,0410 ± 0,0007 (2)	18,9 ± 0,9 (5)	3,94 ± 0,07 (2)	1,07 ± 0,05 (4)	11,8 ± 0,4 (3)
AAc 26-10	1,3 ± 0,2 (17)	0,49 ± 0,05 (11)	8,2 ± 2 (5)	70 ± 7 (10)	0,04 ± 0,01 (23)	22,8 ± 0,8 (4)	4 ± 1 (23)	1,8 ± 0,4 (21)	16 ± 4 (25)

**A. fistularis**

AAf 26-1	3,09 ± 0,05 (2)	0,3 ± 0,2 (60)	27,8 ± 0,4 (2)	93 ± 62 (67)	0,571 ± 0,002 (0,3)	30 ± 1 (3)	33,3 ± 0,7 (2)	1,4 ± 0,2 (14)	19,43 ± 0,01 (0,1)
AAf 26-2	3,45 ± 0,07 (2)	0,3983 ± 0,0007 (0,2)	28,9 ± 0,1 (0,4)	172 ± 26 (15)	0,66 ± 0,02 (3)	30,0 ± 0,7 (2)	40,5 ± 0,5 (1)	0,45 ± 0,04 (8)	22 ± 1 (5)
AAf 26-3	4,04 ± 0,07 (2)	0,61 ± 0,04 (7)	31,4 ± 0,4 (1)	120 ± 63 (52)	0,63 ± 0,03 (5)	31,11 ± 0,06 (0,2)	48,2 ± 0,4 (1)	0,44 ± 0,05 (11)	22,7 ± 0,5 (2)
AAf 26-4	3 ± 1 (36)	0,12 ± 0,03 (25)	16 ± 8 (48)	117 ± 31 (26)	0,5 ± 0,2 (33)	28 ± 3 (12)	28 ± 10 (36)	1,1 ± 0,1 (9)	15 ± 5 (31)
AAf 26-5	4,00 ± 0,02 (1)	0,51 ± 0,09 (18)	25,7 ± 0,5 (2)	178 ± 16 (9)	0,69 ± 0,02 (3)	31,6 ± 0,2 (1)	44,4 ± 0,7 (2)	1,2 ± 0,7 (58)	22 ± 1 (5)
AAf 26-6	3 ± 1 (51)	0,05 ± 0,03 (58)	15 ± 9 (63)	141 ± 53 (37)	0,5 ± 0,3 (58)	30 ± 6 (19)	37 ± 19 (53)	0,20 ± 0,02 (11)	15 ± 8 (57)
AAf 26-7	3,12 ± 0,02 (1)	0,4 ± 0,2 (56)	21,91 ± 0,02 (0,1)	59,1 ± 0,8 (1)	0,44 ± 0,01 (3)	30,21 ± 0,06 (0,2)	28,1 ± 0,4 (2)	0,15 ± 0,01 (7)	16 ± 1 (8)
AAf 26-9	3,86 ± 0,09 (2)	0,361 ± 0,009 (2)	22,3 ± 0,9 (4)	171 ± 20 (12)	0,75 ± 0,02 (2)	25,6 ± 0,8 (3)	38,0 ± 0,3 (1)	1,0 ± 0,1 (11)	21 ± 1 (6)
AAf 26-10	3,50 ± 0,05 (2)	0,47 ± 0,08 (16)	20,1 ± 0,1 (1)	165 ± 4 (2)	0,89 ± 0,02 (2)	26 ± 1 (4)	34,8 ± 0,3 (1)	1,0 ± 0,1 (11)	18,4 ± 0,3 (2)

**N. erecta**

ANe 02-1	0,91 ± 0,02 (2)	0,12 ± 0,02 (16)	4,34 ± 0,08 (2)	99 ± 5 (5)	0,164 ± 0,006 (3)	25 ± 1 (5)	28,18 ± 0,02 (0,1)	1,34 ± 0,04 (3)	51 ± 2 (3)
ANe 27-1	0,57 ± 0,01 (2)	0,567 ± 0,007 (1)	5,513 ± 0,009 (0,2)	86 ± 0 (0)	0,14 ± 0,04 (27)	23,0 ± 0,4 (2)	18,43 ± 0,08 (0,4)	0,8 ± 0,2 (30)	22,5 ± 0,4 (2)
ANe 27-2	0,62 ± 0,01 (2)	0,7 ± 0,4 (55)	4,07 ± 0,07 (2)	79,7 ± 0,1 (0,2)	0,4 ± 0,2 (43)	19,3 ± 0,8 (4)	23,8 ± 0,5 (2)	0,4 ± 0,2 (39)	20,0 ± 0,1 (1)
ANe 27-3	0,658 ± 0,007 (1)	0,40 ± 0,05 (12)	4,2 ± 0,1 (3)	87 ± 3 (3)	0,39 ± 0,08 (20)	24,3 ± 0,2 (1)	22,9 ± 0,2 (1)	0,39 ± 0,01 (4)	14,48 ± 0,06 (0,4)
ANe 27-4	0,39 ± 0,02 (5)	0,06 ± 0,05 (80)	3,3 ± 0,2 (5)	78,53 ± 0,07 (0,1)	0,38 ± 0,05 (13)	20,1 ± 0,4 (2)	16,9 ± 0,5 (3)	0,15 ± 0,02 (10)	10,9 ± 0,1 (1)
ANe 27-5	0,9 ± 0,1 (11)	0,20 ± 0,07 (37)	4,6 ± 0,5 (11)	86,4 ± 0,2 (0,2)	0,423 ± 0,001 (0,3)	24,3 ± 0,1 (1)	32 ± 2 (8)	1,0 ± 0,3 (25)	20 ± 1 (7)

## 5c (continuación)

Sedimentos									
<b>S<sub>1</sub></b>									
Total	0,091 ± 0,005 (5)	3,187 ± 0,005 (0,2)	9,0 ± 0,1 (1)	40 ± 8 (20)	0,0285 ± 0,0004 (1)	18,0 ± 0,2 (1)	2,2 ± 0,1 (5)	2,61 ± 0,02 (1)	14 ± 2 (14)
2000-500 µm	0,07 ± 0,01 (20)	5,8 ± 0,7 (12)	34 ± 7 (21)	1,0 ± 0,3 (35)	0,09 ± 0,03 (36)	18,5 ± 0,3 (2)	4 ± 3 (78)	5 ± 3 (58)	19 ± 3 (14)
500-210 µm	0,10 ± 0,02 (18)	2,4 ± 0,3 (11)	1,03 ± 0,02 (2)	48 ± 4 (8)	0,010 ± 0,002 (19)	17,93 ± 0,06 (0,3)	2 ± 1 (75)	1,7 ± 0,8 (49)	11,8 ± 0,3 (2)
< 210 µm	0,055 ± 0,003 (6)	2,11 ± 0,07 (3)	4,2 ± 0,9 (21)	126 ± 34 (27)	0,012 ± 0,004 (30)	17,4 ± 0,2 (1)	0,5 ± 0,1 (23)	2,8 ± 0,9 (31)	21,28 ± 0,05 (0,2)
<b>S<sub>2</sub></b>									
Total	0,06 ± 0,01 (22)	3,0 ± 0,3 (10)	12 ± 11 (90)	37,8542 ± 0,0006 (0,002)	0,0089 ± 0,0006 (7)	19,2 ± 0,3 (1)	2 ± 1 (42)	3 ± 2 (59)	5,40 ± 0,04 (1)
2000-500 µm	0,07 ± 0,03 (40)	3,9 ± 0,7 (18)	33 ± 30 (91)	7 ± 2 (34)	ND	17,3 ± 0,6 (3)	7 ± 4 (62)	6 ± 3 (60)	ND
500-210 µm	0,05 ± 0,01 (19)	2,51 ± 0,08 (3)	0,8 ± 0,1 (15)	51 ± 17 (32)	0,012 ± 0,006 (47)	20,1 ± 0,6 (3)	0,11 ± 0,05 (46)	1,1 ± 0,1 (29)	8 ± 3 (39)
< 210 µm	0,05 ± 0,02 (28)	2,3 ± 0,3 (14)	2,17 ± 0,02 (1)	71 ± 9 (12)	0,03 ± 0,02 (84)	20,93 ± 0,06 (0,3)	ND	2,026 ± 0,007 (0,4)	9,7 ± 0,2 (2)

\*Concentración en mg Kg<sup>-1</sup> y coeficiente de variación entre paréntesis (%)

ND= no detectable

## Apéndice 6a. Concentración de metales en muestras del P.N.A. Los Roques\*

Muestra	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Esponjas</b>									
<b>A. compressa</b>									
RAc 1	0,51 ± 0,03 (6)	0,39 ± 0,06 (17)	1,9 ± 0,2 (12)	204 ± 12 (6)	0,16 ± 0,02 (11)	52 ± 1 (2)	0,8 ± 0,1 (13)	1 ± 2 (141)	20 ± 1 (5)
RAc 2	0,70 ± 0,01 (1)	0,5 ± 0,4 (69)	2,32 ± 0,09 (4)	120,7 ± 0,6 (1)	0,15 ± 0,04 (24)	36,4 ± 0,6 (2)	0,46 ± 0,05 (11)	2,3 ± 0,5 (22)	30,0 ± 0,3 (1)
RAc 2b	0,6 ± 0,1 (21)	0,5 ± 0,2 (37)	1,9 ± 0,7 (37)	121 ± 34 (28)	0,20 ± 0,01 (7)	53 ± 20 (38)	0,9 ± 0,4 (47)	2,6 ± 0,8 (31)	24 ± 5 (22)
RAc 3	0,87 ± 0,02 (2)	0,58 ± 0,02 (4)	5,1 ± 0,5 (10)	172 ± 2 (1)	0,165 ± 0,005 (3)	40,6 ± 0,6 (2)	1,20 ± 0,02 (2)	2,54 ± 0,05 (2)	34,8 ± 0,1 (0,4)
RAc 4	0,9146 ± 0,0009 (0,1)	0,44 ± 0,01 (3)	3,6 ± 0,2 (6)	63 ± 4 (6)	0,11 ± 0,04 (35)	29,8 ± 0,3 (1)	0,81 ± 0,05 (7)	2,0 ± 0,2 (9)	20,2 ± 0,2 (1)
RAc 4b	0,985 ± 0,009 (1)	0,187 ± 0,002 (1)	1,51 ± 0,03 (2)	44,4 ± 0,5 (1)	0,13 ± 0,01 (10)	31,4 ± 0,2 (1)	0,13 ± 0,03 (22)	0,66 ± 0,03 (4)	15,8 ± 0,4 (3)
RAc 5	0,81 ± 0,03 (4)	0,7 ± 0,1 (19)	4,03 ± 0,04 (1)	59 ± 1 (2)	0,10 ± 0,02 (17)	38 ± 3 (8)	0,76 ± 0,09 (12)	1,6 ± 0,1 (8)	23,4 ± 0,9 (4)
RAc 6	0,795 ± 0,005 (0,7)	0,545 ± 0,002 (0,5)	4,9 ± 0,2 (4)	62 ± 7 (11)	0,21 ± 0,01 (5)	36,1 ± 0,1 (0,4)	0,9 ± 0,3 (36)	0,46 ± 0,08 (17)	22 ± 1 (6)
<b>A. fistularis</b>									
RAf 1	0,989 ± 0,003 (0,3)	0,346 ± 0,007 (2)	10,41 ± 0,09 (1)	199,1 ± 0,1 (0,05)	0,80 ± 0,03 (4)	49 ± 1 (2)	23,7 ± 0,1 (1)	0,18 ± 0,01 (6)	47 ± 2 (4)
RAf 2	0,8 ± 0,1 (16)	0,32 ± 0,03 (10)	9 ± 2 (20)	176 ± 12 (7)	0,86 ± 0,09 (11)	49 ± 2 (4)	22,4 ± 0,6 (3)	0,5 ± 0,5 (108)	46 ± 4 (9)

## 6b (continuación)

RAf 3	0,90 ± 0,01 (2)	0,3532 ± 0,0004 (0,1)	10,96 ± 0,04 (0,4)	231 ± 53 (23)	0,87 ± 0,03 (3)	50 ± 2 (4)	23,3 ± 0,1 (1)	0,23 ± 0 (0)	50 ± 4 (8)
RAf 4	0,897 ± 0,003 (0,3)	0,312 ± 0 (0)	10,41 ± 0,01 (0,1)	181 ± 11 (6)	0,82 ± 0,03 (3)	51 ± 1 (3)	22,29 ± 0,08 (0,3)	0,230 ± 0,005 (2)	46 ± 2 (5)
RAf 5	0,881 ± 0,006 (0,6)	0,309 ± 0,006 (2)	10,5 ± 0,3 (3)	212 ± 18 (9)	0,84 ± 0,06 (7)	50 ± 2 (4)	22,1 ± 0,1 (1)	0,11 ± 0,01 (11)	43 ± 4 (9)
RAf 6	1,01 ± 0,01 (1)	0,339 ± 0,003 (1)	10,8 ± 0,3 (3)	219 ± 15 (7)	0,90 ± 0,03 (3)	52 ± 2 (3)	23,0 ± 0,1 (1)	0,12 ± 0,02 (21)	46 ± 4 (8)
<b><i>N. erecta</i></b>									
RNe 1	0,267 ± 0,006 (2)	0,9 ± 0,1 (12)	8,6 ± 0,4 (4)	113 ± 4 (4)	0,07 ± 0,01 (19)	42,2 ± 0,2 (0,5)	11,9 ± 0,6 (5)	1,3 ± 0,3 (26)	27 ± 1 (4)
RNe 2	0,0024 ± 0,0002 (7)	0,85 ± 0,09 (11)	10 ± 2 (22)	107 ± 4 (4)	0,061 ± 0,003 (4)	42,9 ± 0,2 (0,5)	10,2 ± 0,5 (5)	3 ± 3 (107)	16,2 ± 0,2 (1)
RNe 3	0,041 ± 0,009 (22)	1,13 ± 0,05 (4)	4,9 ± 0,3 (7)	107,7 ± 0,2 (0,2)	0,059 ± 0,004 (7)	44 ± 1 (3)	10,4 ± 0,3 (3)	1,8 ± 0,2 (12)	25,9 ± 0,4 (2)
RNe 4	0,013 ± 0,002 (13)	0,40 ± 0,06 (15)	7,1 ± 0,2 (2)	101 ± 2 (2)	0,050 ± 0,004 (9)	46,6 ± 0,4 (1)	11,0 ± 0,2 (2)	2,10 ± 0,02 (1)	17,45 ± 0,05 (0,3)
RNe 5	0,145 ± 0,006 (4)	0,69 ± 0,04 (5)	5,88 ± 0,08 (1)	94,5 ± 0,3 (0,4)	0,05 ± 0,01 (26)	47,8 ± 0,3 (0,5)	14,8 ± 0,3 (2)	0,70 ± 0,03 (5)	20,0 ± 0,2 (1)
RNe 6	0,413 ± 0,004 (1)	0,2 ± 0,1 (85)	1,881 ± 0,004 (0,2)	67,9 ± 1,7 (3)	0,05 ± 0,01 (30)	48,4 ± 0,1 (0,2)	4,9 ± 0,2 (4)	1,6 ± 0,2 (9)	21,9 ± 0,2 (1)
<b>Sedimentos</b>									
Total	ND	1,336 ± 0,002 (0,2)	0,4 ± 0,3 (77)	40 ± 1 (3)	0,009 ± 0,002 (23)	16,7 ± 0,2 (1)	1,454 ± 0,009 (0,6)	1,02 ± 0,02 (2)	3,005 ± 0,009 (0,3)
2000-500 µm	ND	1,8 ± 0,3 (14)	ND	26 ± 1 (4)	ND	14,0 ± 0,2 (1)	5 ± 1 (24)	1,6 ± 0,1 (8)	ND
500-210µm	ND	0,91 ± 0,03 (4)	1,13 ± 0,06 (6)	35,26 ± 0,07 (0,2)	0,010 ± 0,006 (60)	16,28 ± 0,08 (0,5)	0,38 ± 0,07 (18)	0,74 ± 0,06 (8)	3,05 ± 0,04 (1)
< 210 µm	ND	1,5 ± 0,2 (14)	2,4 ± 0,1 (6)	53 ± 2 (3)	0,016 ± 0,008 (51)	18,62 ± 0,02 (0,09)	0,20 ± 0,03 (16)	0,96 ± 0,03 (3)	10 ± 6 (62)

\*Concentración en mg Kg<sup>-1</sup> y coeficiente de variación entre paréntesis (%)  
ND= no detectable

## Apéndice 7a. Concentración de metales en muestras del P.N. Morrocoy\*

Muestra	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Esponjas (<i>A. viridis</i>)</b>									
Av-As 1	0,68 ± 0,01 (2)	1,0 ± 0,1 (12)	9 ± 5 (65)	173 ± 1 (1)	0,17 ± 0,03 (18)	49,7 ± 0,5 (1)	0,8 ± 0,1 (14)	9,4 ± 0,6 (6)	29,8 ± 0,6 (2)
Av-As 2	0,509 ± 0,008 (2)	1,1 ± 0,1 (10)	3,9 ± 0,2 (4)	383 ± 9 (2)	0,12 ± 0,02 (15)	51 ± 1 (2)	0,7 ± 0,2 (21)	6,26 ± 0,09 (1)	28,9 ± 0,6 (2)
Av-As 3	0,42 ± 0,01 (3)	1,12 ± 0,02 (2)	4,1 ± 0,1 (2)	179 ± 2 (1)	0,124 ± 0,007 (6)	53,9 ± 0,5 (1)	0,7 ± 0,1 (18)	8,6 ± 0,2 (2)	35,0 ± 0,4 (1)
Av-As 4	0,65 ± 0,03 (5)	1,65 ± 0,05 (3)	3,9 ± 0,2 (4)	396 ± 17 (4)	0,0965 ± 0,0004 (0,4)	53,86 ± 0,04 (0,1)	0,7 ± 0,1 (17)	10,3 ± 0,2 (2)	28,7 ± 0,4 (1)
Av-As 5	0,525 ± 0,004 (0,8)	1,44 ± 0,09 (6)	4,3 ± 0,1 (3)	238 ± 8 (4)	0,138 ± 0,007 (5)	56,4 ± 0,4 (1)	1,1 ± 0,1 (9)	12 ± 2 (17)	41,1 ± 0,5 (1)
Av-As 6	0,737 ± 0,002 (0,3)	1,5 ± 0,3 (23)	4,660 ± 0,009 (0,2)	294 ± 1 (0,3)	0,102 ± 0,003 (3)	54,5 ± 0,9 (2)	1,4 ± 0,2 (12)	6,8 ± 0,2 (3)	42,46 ± 0,09 (0,2)

## 7b (continuación)

Av-As 7	0,448 ± 0,004 (0,9)	1,0 ± 0,1 (10)	4,34 ± 0,04 (1)	475 ± 4 (0,9)	0,132 ± 0,006 (5)	4,2 ± 0,5 (11)	1,15 ± 0,09 (7)	6,5 ± 0,2 (3)	30,1 ± 0,2 (1)
Av-As 8	0,51 ± 0,01 (2)	0,6 ± 0,2 (25)	4,3 ± 0,4 (9)	434 ± 11 (3)	0,127 ± 0,004 (3)	5,8 ± 0,7 (12)	1,0 ± 0,5 (48)	10 ± 2 (16)	34,3 ± 0,5 (2)
Av-Bs 1	0,88 ± 0,01 (2)	1,6 ± 0,2 (14)	3,55 ± 0,03 (1)	489 ± 27 (6)	0,135 ± 0,007 (5)	7,6 ± 0,4 (5)	0,98 ± 0,07 (7)	13 ± 1 (8)	27,4 ± 0,5 (2)
Av-Bs 2	0,61 ± 0,01 (2)	1,8 ± 0,2 (10)	3,6 ± 0,1 (3)	522 ± 41 (8)	0,15 ± 0,02 (15)	8,2 ± 0,6 (7)	0,87 ± 0,03 (4)	10,6 ± 0,9 (8)	25,4 ± 0,2 (1)
<b>Av-Bs 3</b>	<b>0,87 ± 0,01 (1)</b>	<b>2,2 ± 0,7 (30)</b>	<b>3,67 ± 0,01 (0,3)</b>	<b>543 ± 3 (0,6)</b>	<b>0,165 ± 0,001 (1)</b>	<b>11,829 ± 0,009 (0,1)</b>	<b>0,74 ± 0,09 (13)</b>	<b>39 ± 11 (28)</b>	<b>32 ± 2 (6)</b>
Av-Bs 4	1,08 ± 0,02 (2)	1,3 ± 0,3 (21)	4,6 ± 0,2 (4)	402 ± 1 (0,3)	0,12 ± 0,01 (11)	11,2 ± 0,4 (3)	0,8 ± 0,1 (13)	17 ± 2 (12)	31 ± 1 (3)
Av-Bs 5	0,84 ± 0,03 (4)	1,1 ± 0,2 (14)	7,5 ± 0,2 (3)	334 ± 16 (5)	0,111 ± 0,004 (4)	10,6 ± 0,5 (5)	0,89 ± 0,04 (5)	14 ± 1 (11)	34,4 ± 0,4 (1)
Av-Bs 6	0,955 ± 0,004 (0,4)	0,945 ± 0,008 (1)	5,3 ± 0,5 (9)	318 ± 9 (3)	0,09 ± 0,02 (25)	14,0 ± 0,5 (4)	1,21 ± 0,03 (3)	16,9 ± 0,2 (1)	34,5 ± 0,2 (1)
Av-Bs 7	1,162 ± 0,004 (0,4)	2 ± 1 (66)	5,3 ± 0,3 (5)	324 ± 8 (2)	0,0939 ± 0,0007 (1)	15,2 ± 0,5 (3)	0,8 ± 0,2 (24)	18 ± 12 (67)	39,0 ± 0,5 (1)

**Sedimentos****Agua salobre**

Total	0,010 ± 0,005 (55)	5,8 ± 0,7 (12)	2,5 ± 0,9 (37)	1043 ± 12 (1)	0,0072 ± 0,0003 (4)	18,9 ± 0,2 (1)	2,51 ± 0,05 (2)	6,5 ± 0,1 (2)	14,11 ± 0,06 (0,4)
2000-500 µm	ND	5,7 ± 0,7 (12)	ND	825 ± 32 (4)	0,009 ± 0,001 (13)	17,2 ± 0,5 (3)	5,5 ± 0,4 (7)	6,4 ± 0,4 (7)	7,8 ± 0,2 (2)
500-210µm	ND	5,36 ± 0,07 (1)	2,65 ± 0,03 (1)	1069 ± 4 (0,4)	0,0061 ± 0,0008 (13)	19,27 ± 0,04 (0,2)	1,6 ± 0,1 (7)	5,5 ± 0,1 (2)	13,6 ± 0,2 (2)
< 210 µm	ND	6,3 ± 0,1 (2)	6,2 ± 0,1 (2)	1272 ± 47 (4)	0,0067 ± 0,0002 (3)	20,5 ± 0,5 (2)	ND	7,7 ± 0,5 (6)	22,1 ± 0,2 (1)

**Boca seca**

Total	ND	7,0 ± 0,3 (4)	6,62 ± 0,02 (0,2)	1078 ± 98 (9)	0,0089 ± 0,0004 (4)	18,9 ± 0,1 (0,6)	2,8 ± 0,5 (17)	4,7 ± 0,4 (8)	16,8 ± 0,5 (3)
2000-500 µm	ND	5,5 ± 0,3 (5)	ND	675 ± 68 (10)	ND	14,6 ± 0,2 (1)	7 ± 3 (43)	3,8 ± 0,3 (9)	ND
500-210µm	ND	7,5 ± 0,3 (4)	6,0 ± 0,2 (3)	1115 ± 47 (4)	0,012 ± 0,006 (52)	19,59 ± 0,05 (0,2)	1,40 ± 0,04 (3)	3,85 ± 0,09 (2)	15,7 ± 0,4 (2)
< 210 µm	0,13 ± 0,06 (50)	7,87 ± 0,01 (0,1)	34,8 ± 0,6 (2)	1489 ± 18 (1)	0,016 ± 0,004 (24)	22,8 ± 0,3 (1)	0,5 ± 0,2 (39)	7,0 ± 0,2 (3)	47,1 ± 0,9 (2)

\*Concentración en mg Kg<sup>-1</sup> y coeficiente de variación entre paréntesis (%)

ND= no detectable

**Apéndice 8.** Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data completa (algas, esponjas y sedimentos)

Componente	Autovalor	Porcentaje de varianza (%)
1	3,68	36,830
2	2,12	21,197
3	1,60	16,036
4	0,93	9,343
5	0,69	6,910
6	0,37	3,745
7	0,26	2,608
8	0,16	1,607
9	0,12	1,228
10	0,05	0,495

**Apéndice 9.** Peso de los componentes en el análisis de componentes principales (PCA) para la data completa (algas, esponjas y sedimentos)

	Componente 1	Componente 2	Componente 3
Prof.	0,323831	-0,3962	0,0323679
Cd	0,349442	0,15648	-0,400243
Cr	-0,325481	0,233909	-0,289216
Cu	0,372512	0,320288	-0,291151
Fe	-0,317401	0,441159	-0,17604
Hg	0,344409	0,415607	0,170074
Mn	0,0527364	0,210615	0,612115
Ni	0,418202	0,304528	-0,0146898
Pb	-0,360066	0,276818	-0,0627491
Zn	-0,0404758	0,283138	0,481239

## Apéndice 10. Factor de Enriquecimiento (FE) para los sedimentos

Localidad	Referencia <sup>1</sup>	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Región Isla de Aves</b>										
1	RCS	2,6	0,29	2,24	0,01	0,71	0,02	0,11	0,29	0,69
	SCMP		0,29	0,30	0,004		0,02	0,07	0,29	0,40
	EPA	0,15	0,09	0,32				0,11	0,07	0,14
3	RCS	1,6	0,27	3,1	0,01	0,22	0,02	0,12	0,31	0,27
	SCMP		0,27	0,41	0,004		0,02	0,08	0,31	0,15
	EPA	0,10	0,08	0,44				0,12	0,07	0,06
<b>Región P.N.A Los Roques</b>										
7	RCS		0,12	0,10	0,01	0,22	0,02	0,07	0,11	0,15
	SCMP		0,12	0,01	0,004		0,02	0,05	0,11	0,09
	EPA		0,04	0,01				0,08	0,03	0,03
<b>Región P.N. Morrocoy</b>										
8	RCS	0,28	0,53	0,62	0,27	0,18	0,02	0,13	0,72	0,71
	SCMP		0,53	0,08	0,12		0,02	0,08	0,72	0,40
	EPA	0,02	0,16	0,09				0,13	0,18	0,14
9	RCS		0,63	1,65	0,28	0,22	0,02	0,14	0,52	0,84
	SCMP		0,63	0,22	0,12		0,02	0,09	0,52	0,48
	EPA		0,19	0,24				0,15	0,13	0,17

<sup>1</sup>RCS: rocas carbonáticas sedimentarias; SCMP: sedimentos carbonáticos de mar profundo. Turekian y Wedepohl (1961)  
EPA: sedimentos marinos (2013)

## Apéndice 11. Factor de Enriquecimiento (FE) normalizado con Fe

Localidad	Referencia <sup>1</sup>	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Región Isla de Aves</b>										
1	RCS	246,9	27,6	213,4	1,0	67,9	1,6	10,4	27,7	66,1
	SCMP		65,4	67,4	1,0		4,1	16,4	65,5	89,5
3	RCS	165,5	27,3	309,1	1,0	22,3	1,8	11,9	30,9	27,1
	SCMP		64,6	97,6	1,0		4,6	18,8	73,1	36,7
<b>Región P.N.A Los Roques</b>										
7	RCS		11,6	9,5	1,0	21,1	1,4	6,9	10,8	14,3
	SCMP		27,4	3,0	1,0		3,8	10,9	25,5	19,3
<b>Región P.N. Morrocoy</b>										
8	RCS	1,0	1,9	2,3	1,0	0,7	0,1	0,5	2,6	2,6
	SCMP		4,5	0,7	1,0		0,2	0,7	6,2	3,5
9	RCS		2,2	5,8	1,0	0,8	0,1	0,5	1,8	3,0
	SCMP		5,3	1,8	1,0		0,2	0,8	4,3	4,0

<sup>1</sup>RCS: rocas carbonáticas sedimentarias; SCMP: sedimentos carbonáticos de mar profundo. Turekian y Wedepohl (1961)

## Apéndice 12. Índice de Geoacumulación (*I<sub>geo</sub>*) para los sedimentos

Localidad	Referencia <sup>1</sup>	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Región Isla de Aves</b>										
1	RCS	0,8	-2,4	0,6	-7,2	-1,1	-6,5	-3,8	-2,4	-1,1
	SCMP		-2,4	-2,3	-8,4		-6,4	-4,4	-2,4	-1,9
	EPA	-3,3	-4,1	-2,2				-3,7	-4,4	-3,4
3	RCS	0,1	-2,5	1,0	-7,2	-2,8	-6,4	-3,7	-2,3	-2,5
	SCMP		-2,5	-1,9	-8,5		-6,3	-4,2	-2,3	-3,3
	EPA	-4,0	-4,2	-1,8				-3,6	-4,3	-4,8
<b>Región P.N.A Los Roques</b>										
7	RCS		-3,6	-3,9	-7,2	-2,8	-6,6	-4,4	-3,7	-3,3
	SCMP		-3,6	-6,8	-8,4		-6,5	-5,0	-3,7	-4,1
	EPA		-5,3	-6,7				-4,3	-5,8	-5,6
<b>Región P.N. Morrocoy</b>										
8	RCS	-2,4	-1,5	-1,3	-2,5	-3,1	-6,4	-3,6	-1,1	-1,1
	SCMP		-1,5	-4,2	-3,7		-6,3	-4,2	-1,1	-1,9
	EPA	-6,5	-3,2	-4,1				-3,5	-3,1	-3,4
9	RCS		-1,2	0,1	-2,4	-2,8	-6,4	-3,4	-1,5	-0,8
	SCMP		-1,2	-2,8	-3,6		-6,3	-4,0	-1,5	-1,6
	EPA		-3,0	-2,7				-3,4	-3,6	-3,1

<sup>1</sup>RCS: rocas carbonáticas sedimentarias; SCMP: sedimentos carbonáticos de mar profundo. Turekian y Wedepohl (1961)  
EPA: sedimentos marinos (2013)

## Apéndice 13. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de esponjas

Componente	Autovalor	Porcentaje de varianza (%)
1	3,67	36,739
2	2,27	22,694
3	1,57	15,718
4	1,15	11,057
5	0,45	4,487
6	0,37	3,747
7	0,19	1,858
8	0,15	1,534
9	0,12	1,224
10	0,05	0,492

**Apéndice 14.** Peso de los componentes en el análisis de componentes principales (PCA) para la data de esponjas

	<b>Componente 1</b>	<b>Componente 2</b>	<b>Componente 3</b>	<b>Componente 4</b>
Prof.	-0,016249	0,218887	-0,0880233	0,845258
Cd	0,35731	0,0328943	-0,479866	-0,0861089
Cr	-0,391427	-0,171902	-0,300604	-0,117202
Cu	0,400834	-0,199008	-0,350246	-0,199285
Fe	-0,315363	-0,382531	-0,306206	0,0298616
Hg	0,316629	-0,469832	0,0305084	0,150907
Mn	0,00671054	-0,385696	0,545754	-0,186619
Ni	0,41074	-0,292268	-0,0924876	0,220541
Pb	-0,405873	-0,189315	-0,355161	-0,0122527
Zn	-0,158083	-0,494728	0,147347	0,342626

**Apéndice 15.** Pruebas de contraste para las concentraciones en las esponjas *A. compressa* entre las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques

<b>Elemento</b>	<b>Normalidad de la data</b>	<b>Homogeneidad de varianzas</b>	<b>F</b>	<b>P</b>	<b>P (Kruskal-Wallis)</b>	<b>P (Mood)</b>	<b>Comparación</b>
<b>Cd</b>	Si	No			0,0000543312	0,00115731	Reg 1 > Reg 2
<b>Cr</b>	Si	Si	0,05	0,8215			NDS*
<b>Cu</b>	Si	Si	100,34	0,0000			Reg 1 > Reg 2
<b>Fe</b>	No				0,441194	0,900552	NDS*
<b>Hg</b>	No				0,0000603464	0,000163351	Reg 1 < Reg 2
<b>Mn</b>	No				0,000054474	0,000466728	Reg 1 < Reg 2
<b>Ni</b>	Si	No			0,0000675124	0,00115731	Reg 1 > Reg 2
<b>Pb</b>	Si	No			0,184077	0,332808	NDS*
<b>Zn</b>	Si	Si	10,81				Reg 1 < Reg 2

\*NDS= No hay diferencias significativas; Reg 1: Isla de Aves; Reg 2: P.N.A. Los Roques

**Apéndice 16.** Pruebas de contraste para las concentraciones en las esponjas *A. fistularis* entre las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	No			0,00144776	0,00309497	Reg 1 > Reg 2
Cr	Si	No			0,28798	0,0098213	NDS*
Cu	Si	No			0,00144776	0,00309497	Reg 1 > Reg 2
Fe	Si	Si	13,59	0,0027			Reg 1 < Reg 2
Hg	Sl	Si	14,48	0,0022			Reg 1 < Reg 2
Mn	Si	Sl	451,96	0,0000			Reg 1 < Reg 2
Ni	Sl	No			0,00146206	0,00309497	Reg 1 > Reg 2
Pb	Si	No			0,0337325	0,0572203	Reg 1 > Reg 2
Zn	Si	Sl	364,57	0,0000			Reg 1 < Reg 2

\*NDS= No hay diferencias significativas; Reg 1: Isla de Aves; Reg 2: P.N.A. Los Roques

**Apéndice 17.** Pruebas de contraste para las concentraciones en las esponjas *N. erecta* entre las regiones Isla de Aves y P.N.A. Los Roques

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	24,82	0,0006			Reg 1 > Reg 2
Cr	Si	Sl	4,09	0,0707			NDS*
Cu	Sl	No			0,0781654	0,0209186	NDS*
Fe	Si	Si	2,90	0,1192			Reg 1 < Reg 2
Hg	Si	Si	24,48	0,0006			Reg 1 > Reg 2
Mn	Si	Si	242,67	0,0000			Reg 1 < Reg 2
Ni	Si	Si	24,11	0,0006			Reg 1 > Reg 2
Pb	Si	Si	8,56	0,0151			Reg 1 < Reg 2
Zn	No				0,628542	0,558184	NDS*

**Apéndice 18.** Pruebas de contraste entre localidades para las concentraciones en las esponjas *A. viridis*, de la región P.N. Morrocoy

Elemento	Normalidad de la data	Homogeneidad de varianzas	F	P	P (Kruskal-Wallis)	P (Mood)	Comparación
Cd	Si	Si	18,95	0,0009			Loc 8 < Loc 9
Cr	Si	Si	1,31	0,2749			NDS*
Cu	No				0,698535	0,280085	NDS*
Fe	Si	Si	1,79	0,2058			NDS
Hg	Si	Si	0,66	0,4312			NDS*
Mn	Si	Si	10,41	0,0073			Loc 8 > Loc 9
Ni	Si	Si	0,06	0,8087			NDS*
Pb	Si	Si	21,91	0,0005			Loc 8 < Loc 9
Zn	Si	Si	0,38	0,5502			NDS*

\*NDS= No hay diferencias significativas; Loc 8: Localidad 8; Loc 9: Localidad 9

**Apéndice 19.** Pruebas de contraste entre localidades para las concentraciones en las esponjas *A. compressa* 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	17,98	0,0006			Loc 1 < Loc 4
Cr	Si	Si	0,51	0,4841			NDS*
Cu	Si	Si	0,40	0,5360			NDS*
Fe	No				0,00702408	0,00267414	Loc 1 > Loc 4
Hg	Si	Si	1,93	0,1822			NDS*
Mn	Si	Si	24,73	0,0001			Loc 1 > Loc 4
Ni	Si	Si	6,61	0,0198			Loc 1 > Loc 4
Pb	Si	No			0,000325211	0,0000874512	Loc 1 > Loc 4
Zn	Si	Si	24,77	0,0001			Loc 1 < Loc 4

\*NDS= No hay diferencias significativas; Loc 1: Localidad 1; Loc 4: Localidad 4

**Apéndice 20.** Pruebas de contraste entre localidades para las concentraciones en el alga *D. ciliolata* 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	0,06	0,9463			NDS*
Cr	Si	Si	0,22	0,8062			NDS*
Cu	Si	Si	2,33	0,1925			NDS*
Fe	Si	Si	27,04	0,0021			Loc 6 > Loc 4, Loc 5
Hg	Si	Si	3,38	0,1180			NDS*
Mn	Si	Si	0,06	0,9399			NDS*
Ni	Si	Si	25,01	0,0025			Loc 4 > Loc 5, Loc 6
Pb	Si	Si	24,70	0,0026			Loc 6 > Loc 4, Loc 5
Zn	Si	No			0,0439369	0,0694835	Loc 6 > Loc 4, Loc 5

\*NDS= No hay diferencias significativas; Loc 1: Localidad 1; Loc 4: Localidad 4; Loc 5: Localidad 5

**Apéndice 21.** Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de algas

Componente	Autovalor	Porcentaje de varianza (%)
1	3,96	39,566
2	2,43	24,257
3	1,84	18,433
4	0,88	8,762
5	0,71	7,065
6	0,15	1,452
7	0,05	0,466

**Apéndice 22.** Pesos de los componentes en el análisis de componentes principales (PCA) para la data de algas

	Componente 1	Componente 2	Componente 3
Prof.	0,273507	-0,456352	0,112796
Cd	-0,034965	0,0740089	-0,678234
Cr	-0,186111	0,107903	0,213126
Cu	0,291159	-0,440406	-0,0460616
Fe	0,483592	0,141649	-0,00634755
Hg	-0,273552	-0,379131	0,411547
Mn	0,00456123	0,283047	0,524162
Ni	-0,235376	-0,519903	-0,146696
Pb	0,453782	-0,207559	0,0960501
Zn	0,484281	0,152852	0,0694951