

Artículo

Contenido de metales en *Crassostrea rhizophorae* de la isla de Margarita, Venezuela

Luisa Rodríguez, Yrene Astor, Jaime Rojas y Junior Palmiotto

Resumen. La concentración de los elementos Al, Fe, Sr, V, Zn, Ni, Ba, Cr, Cu y Pb, en el tejido blando de *Crassostrea rhizophorae* se midió con espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado, además el Cd se analizó por espectrometría de absorción atómica y el Hg con un analizador directo. Las ostras se colectaron en dos lagunas costeras de la isla de Margarita, extraídas en las temporadas climáticas de sequía y lluvia. Las concentraciones de los metales estuvieron por debajo de los promedios o rangos obtenidos en ostras del mismo género recolectadas en otras zonas alrededor del mundo que se encuentran bajo la influencia de impactos antropogénicos. Una única excepción fue en las ostras recolectadas en la laguna La Restinga, las cuales mostraron concentraciones de Zn que superaron los límites de salud pública recomendados. En La Restinga las ostras presentaron mayores niveles de Zn, Cd, Pb y Cu, mientras que en Las Marites fueron el Cr y Ni. La presencia de estos metales traza, podrían indicar que éstos están biodisponibles y son acumulados en el tejido de la ostra, pudiendo llegar a ser un riesgo para la salud de la población por el consumo de estos organismos.

Palabras Claves. *Crassostrea rhizophorae*. Metales traza. Lagunas costeras. Ostras.

Metal content in *Crassostrea rhizophorae* from Margarita island, Venezuela

Abstract. Concentrations of Al, Fe, Sr, V, Zn, Ni, Ba, Cr, Cu, Pb, Cd and Hg were determined in the soft tissue of *Crassostrea rhizophorae* in two coastal lagoons of the Margarita Island, Venezuela, during two climate dry and wet seasons. Analysis was made by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma, Cd was analyzed by atomic absorption spectrometry (AAS), and Hg with a mercury direct analyzer. Metals concentrations in both lagoons were below the averages or ranges obtained in the same kind oysters in other areas around the world that are under the influence of anthropogenic impacts. The only exception was in oysters of La Restinga lagoon which showed concentrations of Zn exceeded recommended limits of public health. Significant differences were found between lagoons, in oysters of La Restinga lagoon had higher levels of Zn, Cd, Pb and Cu, while in the Las Marites lagoon higher levels of Cr and Ni were found. The presence of trace metals may indicate that these elements are bioavailable in these lagoons, and they are detected in marine organisms, especially in oyster, there may be a potential risk to the health of the population by consumption of these organisms.

Key words. *Crassostrea rhizophorae*. Trace metals. Coastal lagoons. Oysters.

Introducción

El ostión u ostra de mangle, *Crassostrea rhizophorae*, es una especie eurihalina que habita numerosos sitios con manglares y con una amplia distribución en toda la

costa de Venezuela, donde soporta una extracción comercial artesanal de importancia comercial (Gil y Moreno 2007). Esta especie es muy utilizada como bio-indicadora de contaminación por metales traza como resultado de su capacidad para concentrar estos elementos químicos. Asimismo sus características ecológicas, tales como abundancia, tamaño, amplia distribución y fácil recolección la hacen una especie ideal para este tipo de monitoreo (Rebello *et al.* 2003, Qunfang *et al.* 2008.). El estudio de la concentración de los metales en moluscos bivalvos ha sido de gran interés alrededor del mundo, especialmente en zonas que se encuentran bajo la influencia de diferentes impactos antrópicos (Silva *et al.* 2001, Shulkin *et al.* 2003, Mora *et al.* 2004, Maanan 2007, Lanza *et al.* 2011).

La presencia de determinados elementos químicos en moluscos está en relación con posibles efectos en la salubridad alimentaria humana (Katano *et al.* 2003). En la isla de Margarita se explotan grandes bancos naturales de moluscos, que se encuentran ubicados cerca de la isla de Cubagua y Coche, en aguas abiertas donde la contaminación del mar es baja. Por su parte, en las lagunas costeras de la isla existe una producción de ostras de mangle (*Crassostrea rhizophorae*) que se encuentran más expuestas a las descargas de agua residuales, escorrentías continentales, al derrame de combustibles y/o lubricantes, o a la presencia de desechos sólidos. Las plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas de Nueva Esparta han sido consideradas como una fuente primaria de contaminantes a las zonas costeras, especialmente de lagunas (Rodríguez *et al.* 2008, 2010). Aunque no se han hecho los estudios al respecto a las plantas de tratamiento de la isla, por lo general la descarga de aguas residuales pueden específicamente presentar altos niveles de Cr, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni y Hg (Liang *et al.* 2004, Alfonso *et al.* 2005).

En Venezuela existen normas que establecen los límites permitidos de algunos elementos traza (Pb, Cd) en alimentos (www.sencamer.gob.ve/sencamer/action); así como normas industriales para pepitonas, atún y sardinas en conserva (www.sencamer.gob.ve/sencamer/action/normas). Sin embargo, existen elementos como Ni y Zn que no tienen establecidos los límites máximos, por lo que es menester contribuir con resultados sobre estas especies químicas como referencia para normas posteriores. Por lo cual el objetivo de este trabajo es mejorar la comprensión de la concentración de especies químicas, con énfasis en los metales traza, en las ostras de las lagunas del estado Nueva Esparta, Venezuela, comparando la concentración de estos elementos entre las lagunas estudiadas y discutiendo sobre las probables fuentes antropogénicas y naturales de los resultados obtenidos. Esto con el fin de establecer un precedente sobre el nivel de riesgo del consumo de este molusco por posible contaminación con metales pesados, con base a normas sanitarias nacionales e internacionales. La información obtenida puede servir a las autoridades ambientales y de salud como base para la implementación de políticas de control y monitores de la contaminación, así como establecer el nivel de calidad de este organismo para el consumo humano.

Materiales y métodos

Área de estudio

El estado Nueva Esparta está ubicado en la región nororiental de Venezuela (Figura 1) y está constituido por tres islas: Margarita (934 Km²), Coche (56 Km²) y Cubagua (17 Km²). La laguna La Restinga está ubicada en la parte intermedia, entre el cuerpo oriental y occidental de la Isla de Margarita. Mientras que la laguna Las Marites está en la costa sur-oriental de la Isla. El promedio anual de precipitaciones es de 459,62 mm, la temperatura media anual de 27,9 °C y la humedad relativa varía entre 77–88 % (Ramírez 1996). Las condiciones climáticas del área están separadas en una estación seca, con brisas fuertes cuando ocurre la surgencia en el océano adyacente, y una estación lluviosa, cuando la velocidad del viento es más baja (Astor *et al.* 2003). Por su escasa precipitación y fuerte estacionalidad de las lluvias, la isla carece de cuerpos fluviales permanentes y sus drenajes naturales sólo son evidentes en la época de lluvias.

Ambas lagunas fueron seleccionadas porque representan un sistema ecológico muy importante por ser criadero natural de varias especies de peces, crustáceos y moluscos, en especial de la ostra *Crassostrea rhizophorae*, y son áreas protegidas como Parque Nacional. Sin embargo, los estudios de Rodríguez *et al.* (2008, 2010) sobre calidad de agua han indicado que en algunas zonas de la parte interna de estas lagunas existe una alta degradación de las aguas y los sedimentos superficiales se encuentran ennegrecidos por la abundancia de materia orgánica, producto de la descarga de aguas residuales domésticas.

Aunque en la región hay una época seca en el primer semestre del año y otra más lluviosa en el segundo semestre, los niveles de precipitación mensual y anual son ampliamente variables (figura 2). Por lo que hay que tomar en cuenta los niveles de precipitación particulares para cada mes y año. El objetivo del trabajo incluyó hacer los muestreos en dos épocas climáticas contrastantes, época de lluvia (octubre del 2007 y agosto del 2008) y sequía (abril 2008 y abril del 2009). En la figura 2 se aprecia la amplia variabilidad en relación al promedio de la precipitación en los tres años que considera este estudio. Así aunque los muestreos de abril coincidieron con precipitaciones mínimas, en el 2009 el mes anterior (marzo) fue relativamente lluvioso. En referencia a los meses considerados lluviosos, octubre 2007 presentó una precipitación menor al promedio, aunque antes septiembre fue más lluvioso. Agosto de 2008 fue extraordinariamente lluvioso y en gran medida también lo fue julio. De modo que aunque los muestreos fueron efectuados dentro de las épocas climáticas hubo diferencias. El muestreo de abril de 2008 fue en temporada típicamente seca, y el de abril de 2008 pudo haber tenido influencia de las lluvias de marzo. Para octubre de 2007 la mayor precipitación se dio en el mes anterior y en agosto de 2008 coincidió con un período de muy elevada precipitación. (Rodríguez *et al.* 2010, Varela y Velásquez en prensa).

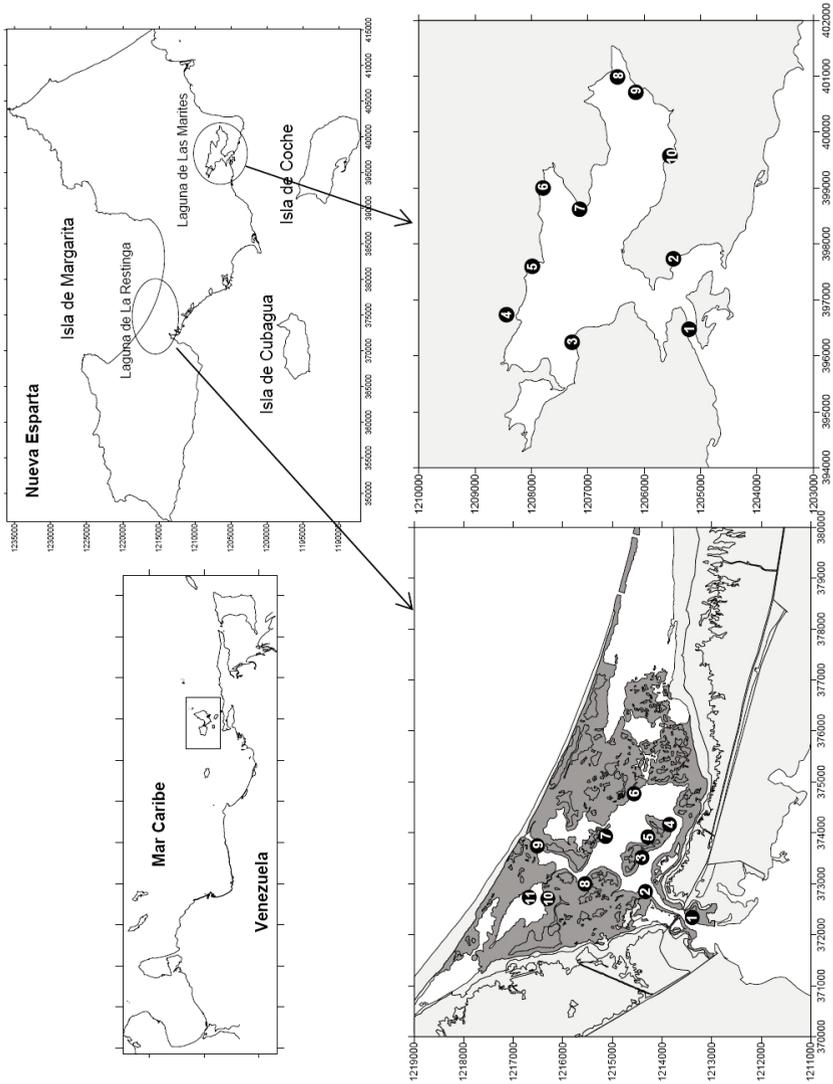


Figura 1. Área de estudio: Laguna de La Restinga y laguna de Las Mantas (Isla de Margarita).

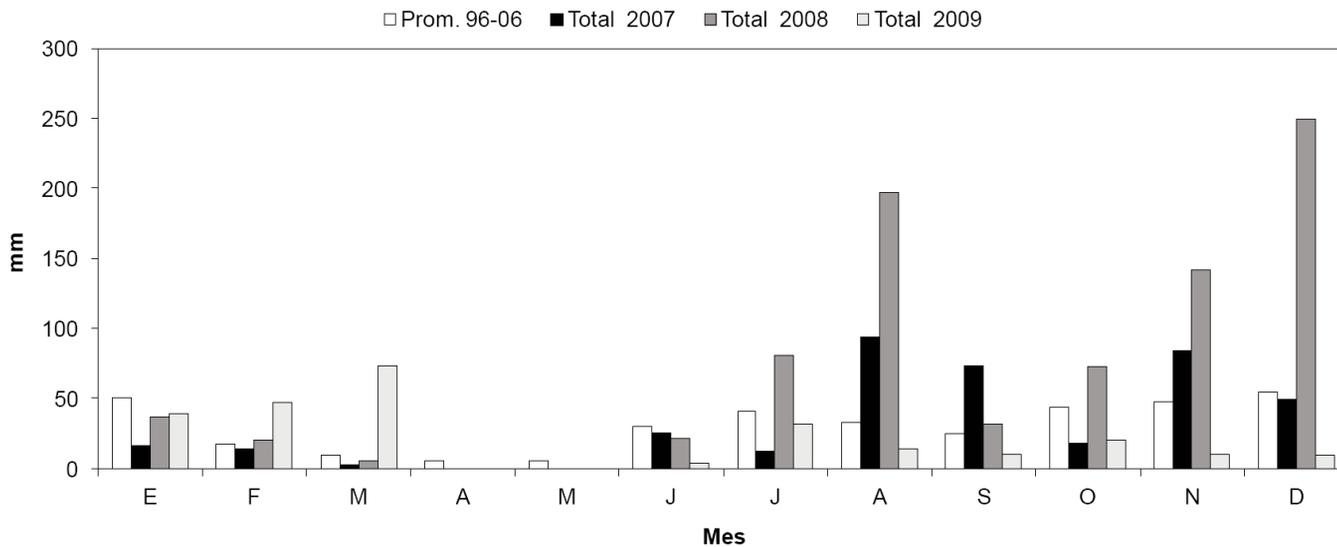


Figura 2. Precipitación media mensual para los años en los que se realizó el estudio 2007, 2008 y 2009, y el promedio para 1996-2006, registros de la estación meteorológica de Punta de Piedras (Isla de Margarita).

Colecta de muestras

En cada laguna se realizaron muestreos en una red de estaciones enumeradas, desde la entrada de las lagunas (boca) hacia el interior de las mismas (Figura 1). Para la medición de la batimetría fue utilizada una ecosonda marca FURUNO modelo LS 6100. Una vez ubicados los bancos de ostras *Crassostrea rhizophorae*, se grabaron las coordenadas con un GPS, y se colectaron ejemplares adultos de entre 30 y 40 mm, hasta completar un número de 60 individuos.

El exterior de las conchas de los moluscos se limpió de sedimentos e incrustaciones, para posteriormente almacenarlos en bolsas de plástico previamente identificadas, y refrigerándolo en cavas con hielo, antes de su traslado al laboratorio de oceanografía química de la Estación de Investigaciones Marinas de Margarita (EDIMAR). En el laboratorio, las muestras de moluscos se congelaron a una temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta su posterior tratamiento. Para el análisis químico las muestras se descongelaron y limpiaron nuevamente para separar el resto del material adherido (sedimento, esponjas, tunicados, poliquetos, algas), luego se determinaron las dimensiones de cada individuo (alto, ancho y largo), utilizando un vernier digital de 0,1 mm de apreciación. Posteriormente, cada individuo se pesó en una balanza y luego con la ayuda de una espátula de plástico se procedió a separar cuidadosamente el tejido blando y anotando su peso húmedo. Todo el material utilizado se lavó previamente con una solución de ácido nítrico al 10 % y luego con agua desionizada. Las muestras de tejido se colocaron en cápsulas de Petri e introducidas en una estufa a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ por varios días hasta obtener un peso constante. Posteriormente, las muestras se colocaron en desecadores, y luego en bolsas plásticas rotuladas para ser enviadas al laboratorio de geoquímica ambiental del Instituto de Ciencias de la Tierra (Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela) para su análisis químico.

Determinación de los elementos químicos

Para la determinación de los elementos químicos, cada muestra se trató con nitrógeno líquido y fue homogeneizada en un mortero. Posteriormente, se pesaron 5 g de muestra, la cual se mantuvo en una estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. Finalmente, la muestra se colocó en una mufla a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ por otras 2 horas. Posteriormente se procedió hacer una digestión ácida con 50 ml de HCl 1M a temperatura ambiente. La digestión duró aproximadamente 24 h, luego se filtró la muestra utilizando filtros Whatman de $42\text{ }\mu\text{m}$ de porosidad, y el extracto se analizó por ICP-OES (Espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado). El equipo fue calibrado con un patrón primario multielemental, a partir del cual se prepararon patrones por diluciones sucesivas. En cada digestión fue incluido un blanco y además fueron analizados estándares certificados para validar la calidad del análisis. El Cd se determinó por absorción atómica utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer precisely (AAAnalyst 200) con llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio, método estandarizado para la determinación de metales pesados. Todos los materiales utilizados se lavaron previamente con una solución de ácido nítrico - ácido clorhídrico (50:50) al 10 %. Para las determinaciones de Hg se pesó 0,2 g de la muestra homogeneizada, luego se pasó directamente al equipo analizador sin tratamiento previo (Analizador de mercurio (Hg) marca Milestone modelo DMA - 80 C).

Pruebas estadísticas

Para evaluar de una forma general la concentración de los elementos en *Crassostrea rhizophorae* considerando todos los factores involucrados se realizó un análisis PERMANOVA con el programa PRIMER v6 &PERMANOVA add on (Clarke y Warwick 2001, Clarke y Gorley 2005). El pre-tratamiento de los datos consistió en una estandarización simple para homogeneizar las muestras, y la matriz de similaridad se construyó con distancias Euclidianas. Luego, se realizó un análisis estadístico ANOSIM para establecer su significancia y un análisis de similaridad SIMPER donde se identificaron los elementos que más contribuían a la separación de cada localidad y época. Una vez construida la matriz de similitud se realizaron ordenaciones multivariadas (PCO) para ilustrar los patrones de los elementos entre las localidades y las épocas muestreadas.

Resultados y Discusión

Laguna La Restinga

La concentración promedio de los elementos durante los muestreos en la época de lluvia (octubre del 2007 y agosto del 2008) y sequía (abril 2008 y abril del 2009), se presentan en la tabla 1. Por su parte en la figura 3 se muestra las concentraciones promedio y las líneas de tendencias de cada época. Los elementos Zn y Fe presentaron las mayores concentraciones, seguidos por el Al, Sr y Cu. En cambio el Hg, Cr, Ni, Cd y Ba presentaron las menores concentraciones ($<1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ peso húmedo). En las figuras se aprecia que las concentraciones registradas de los elementos son con frecuencia mayores durante la época de lluvias, pero sólo las concentraciones de Al ($p=0,02$), Fe ($p= <0,01$), Sr ($p= <0,05$), Cr ($p= 0,02$) y Pb ($p>0,01$) fueron significativamente más altas durante la época de lluvia. Anteriormente en un estudio realizado en esta laguna, el contenido de metales en el mejillón *Perna viridis* fue también mayor en la época de lluvia (González 2008). En este sentido, Salazar (2011) encontró en el isópodo *Tylos wegeneri* y en el sedimento donde habitaba, que la lluvia y la escorrentía eran fuentes importantes de metales pesados en la región costera de la península de Araya, situada al sur de la Isla de Margarita, con un clima muy similar, registrando una fuerte correlación entre las variaciones de pluviosidad y las concentraciones de metales pesados (esenciales Fe, Cu, Zn y Mn, y no esenciales: Ni, Pb, Cd y Hg). La región que circunda a la laguna La Restinga es una zona semidesértica, de vegetación xerófila, recorrida por cortas quebradas secas que sólo en días de fuertes lluvias se convierten en torrentes tumultuosos que erosionan el suelo y arrastran a la laguna gran cantidad de sedimentos que se depositan en ella (Monente 1978).

En el canal principal de la laguna se registraron las concentraciones más elevadas de los elementos Zn, Cu, Pb y Cd (estaciones 1, 2 y 3). Los elementos Zn y Cu actúan como componentes estructurales o catalíticos, relacionados con la función fisiológica (Huanxin *et al.* 2000), y las ostras poseen mecanismos lo suficientemente desarrollados para regular la concentración de estos metales en sus tejidos (Shulkin *et al.* 2003).

Tabla 1. Concentración promedio de los elementos químicos (mg kg^{-1} peso húmedo) en *Crassostrea rhizophorae* en las estaciones de la laguna de La Restinga durante la época de lluvia y la época seca.

Lluvia												
Estación	Zn	Fe	Al	Sr	Cu	V	Pb	Ba	Cd	Ni	Cr	Hg
1	708	366	280	72	8	1,03	0,75	0,69	0,74	0,40	0,38	0,051
2	657	438	169	81	8	1,88	1,09	0,87	0,94	0,67	0,54	0,043
3	804	240	169	74	8	1,03	0,84	0,86	0,96	0,61	0,51	0,041
4	526	319	271	67	4	1,38	0,54	0,58	0,56	0,39	0,33	0,039
5	471	371	221	70	5	1,41	0,51	0,59	0,55	0,37	0,68	0,035
6	466	434	169	84	7	1,56	0,63	0,61	0,82	0,71	0,42	0,036
8	331	318	275	65	5	1,70	1,20	0,93	0,75	0,40	0,29	0,034
9	371	262	124	62	4	0,56	0,53	0,47	0,44	0,55	0,15	0,029
10	129	148	136	43	1	0,39	0,34	0,50	0,31	0,29	0,21	0,059
11	235	286	174	76	1	0,77	0,66	0,74	0,45	0,35	0,47	0,016
Seca												
Estación	Zn	Fe	Al	Sr	Cu	V	Pb	Ba	Cd	Ni	Cr	Hg
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	622	174	66	27	7	0,44	0,23	0,36	0,70	0,24	0,27	0,023
3	488	188	107	31	7	0,70	0,41	0,53	0,84	0,28	0,37	0,047
4	710	276	217	28	7	0,83	0,42	0,42	0,68	0,48	0,27	0,047
5	428	155	55	26	8	0,75	0,24	0,53	0,62	0,46	0,20	0,051
6	442	215	172	24	6	0,90	0,50	0,64	0,52	0,49	0,29	0,044
8	323	157	86	29	5	0,98	0,38	0,45	0,50	0,31	0,19	0,042
9	297	157	68	27	5	0,75	0,46	0,68	0,27	0,42	0,22	0,041
10	204	147	93	22	5	1,14	0,47	0,68	0,57	0,46	0,26	0,044
11	213	215	151	27	4	1,02	0,39	0,48	0,27	0,51	0,44	0,035

(-) no determinado

Phillips (1976) señala que los moluscos en general no son buenos indicadores de Cu en el medio ambiente acuático debido a esta regulación metabólica en referencia a este metal. Sin embargo, es evidente que en esta zona existe un aporte importante de Zn y Cu, al compararse con las concentraciones registradas en las ostras recolectadas en las zonas más internas de la laguna (Figura 2).

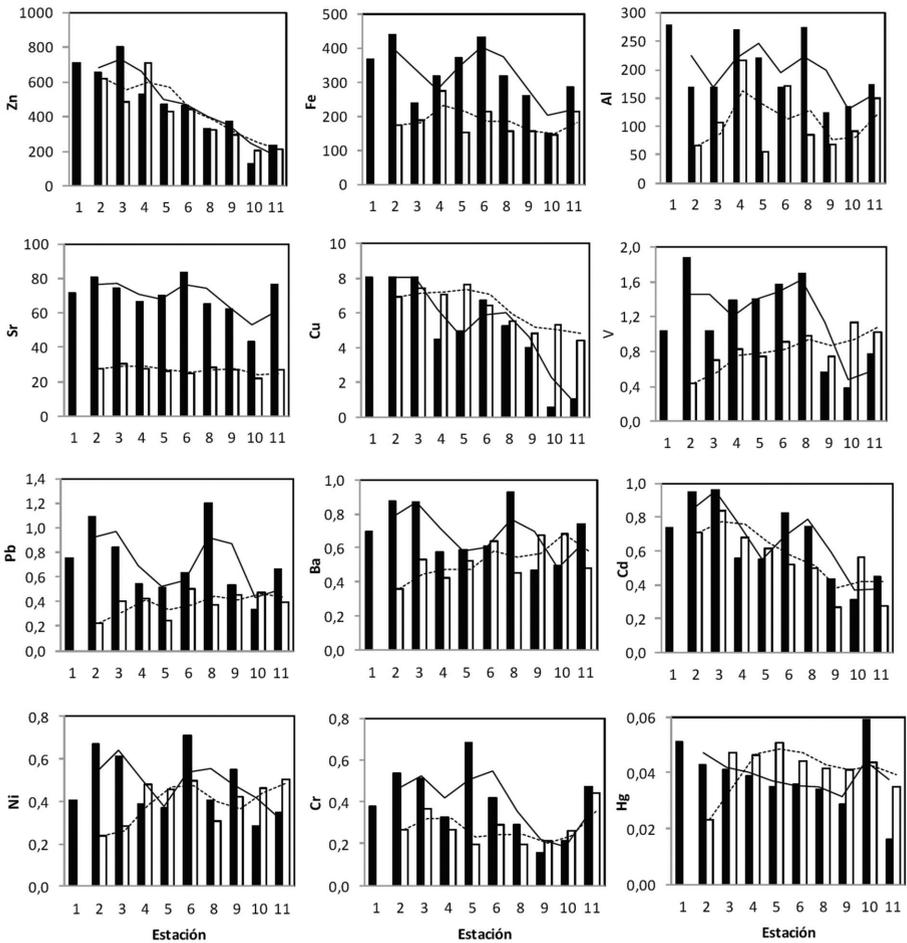


Figura 3. Concentración promedio de los elementos químicos (mg kg⁻¹ peso húmedo) en *Crassostrea rhizophorae* en las estaciones de la laguna de La Restinga durante la época de lluvia (barra negra) y la época seca (barra blanca). Líneas de tendencias, lluvia (continua) y sequía (puntos).

Las concentraciones elevadas de estos elementos en el tejido de las ostras pueden estar relacionadas con las condiciones ambientales presentes en las estaciones 1, 2 y 3. En el canal principal, especialmente en la estación 1, la influencia del mar es directa, por lo cual el agua es más profunda, transparente, las corrientes son fuertes, y existe un constante tráfico marítimo, ya que es la principal vía de entrada hacia los canales de la laguna y hacia la playa La Restinga. Por otra parte, en esta misma zona se encuentra ubicado el puente que comunica las dos formaciones terrestres que forman la isla, cuyo tráfico automotor es de flujo moderado; además numerosas embarcaciones pernoctan en esta zona, y constantemente hacen vaciado de sus sentinas, visualizándose en el agua manchas de aceite y gasoil. En esta misma zona también algunas especies de macroalgas registraron niveles altos de metales pesados (Rodríguez *et al.* 2010). Las concentraciones de V también fueron más altas en el canal y cuerpo principal de la laguna. Este elemento está típicamente asociado con el aceite mineral (Agusa *et al.* 2004, Alfonso *et al.* 2005). Los metales Pb, Cu, Ni, Cr, Cd y Fe, encontrados en muestras de partículas suspendidas totales en el agua de mar, son atribuidos principalmente al tráfico vehicular (Fernández *et al.* 2000).

En la estación 3 se encuentra una embarcación hundida desde hace tiempo, cuya estructura metálica probablemente presente tuberías y soldaduras con Pb, aleaciones de Zn y Cu, y pinturas a base de Cu y Pb. Buck y Bruland (2005) y Maanan (2007) encuentran altos valores de Cu en muestras de mejillones procedentes de lugares próximos a centros de navegación (puertos deportivos, zona de tráfico portuario) debido al uso de pinturas con este elemento por su efecto anti-incrustantes en los barcos, en sustitución de las que empleaban tributil-estaño (TBT) ya prohibidas. Además, se deduce que el Cu ingresa al medio acuático a través de los sistemas de abastecimiento de agua, bien sea por el uso de sus sales para el control biológico en las tuberías o por corrosión de las mismas (Sadiq 1992).

Por otra parte, los valores de Pb, Ba y V en la estación 8 fueron altos y probablemente tengan relación con el fuerte deterioro que presenta el agua en esta zona, de poca profundidad, con alto contenido de materia en suspensión y nutrientes, bajo nivel de oxígeno, y los sedimentos superficiales se encuentran ennegrecidos por la abundancia de materia orgánica (Rodríguez *et al.* 2008, 2010). Es muy probable que en esta zona, gracias a la acción de las corrientes, exista una acumulación de diferentes contaminantes provenientes principalmente de la estación 9 (ubicada en la zona de desembarque a la playa y a la población). Al respecto, Acosta y Lodeiros (2004) encontraron que los ambientes que se encuentran afectados por el aporte de descargas antropogénicas, bajos niveles de oxígeno disuelto, salinidad y pH, aumenta la biodisponibilidad de los metales en el ambiente.

El nivel de Pb en los organismos marinos está directamente asociado a las actividades humanas ya que este elemento entra en el medio marino sobre todo desde la atmósfera (proveniente de la combustión principalmente de la gasolina o por vertidos directos de gasolina y aceites). La laguna La Restinga posee una elevada actividad turística, y como se mencionó anteriormente con presencia importante de

vehículos marítimos y terrestres, lo que podría constituir un foco de contaminación por Pb. La mayoría de los estudios indican una disminución progresiva a través de los años del contenido de Pb en las ostras y mejillones de la laguna de La Restinga, gracias a la eliminación de la gasolina con Pb en el país desde el 2004 (Ramírez 1987, Gallego 1998, González 2008). La disminución de Pb en la biota marina ha estado relacionada con la prohibición del uso de la gasolina con plomo (Stephenson y Leonard 1994).

Aunque los niveles de Cd en las ostras de la laguna no superan los límites establecidos para su consumo por la reglamentación nacional e internacional (www.sencamer.gob.ve/sencamer, FDA 1997, FAO 1983, BOE 1991) el patrón de comportamiento observado dentro de la laguna parece indicar que existe un aporte de Cd en la entrada y canal principal de la laguna. Esto pudiera estar relacionado con dos factores: los aportes antropogénicos antes señalados y los debidos a eventos de afloramiento (Mora *et al.* 2004, Sidoumou *et al.* 2006). La fertilidad marina regional generalmente está asociada con la surgencia o afloramiento de aguas por causa de los vientos del nordeste (alisios) que propician el ascenso de agua sub-superficial que contiene abundantes sales inorgánicas disueltas, las cuales favorecen el crecimiento de los productores primarios (Gómez *et al.* 2014). Al respecto, Acosta y Lodeiros (2004) indicaron que la presencia de Cd en la almeja *Tivela mactroides* pudo estar relacionada con la descomposición de la materia orgánica y liberación del metal al medio, productos de los picos de surgencia costera que se presentan en la zona de estudio.

Los promedios de los elementos traza en las ostras colectadas en la laguna La Restinga, generalmente estuvieron por debajo de los promedios o rangos obtenidos en ostras del género *Crassostrea* registrados en otras partes del mundo con diferentes impactos antrópicos (Silva *et al.* 2001, Shulkin *et al.* 2003, Mora *et al.* 2004, Maanan 2007). Sin embargo, las altas concentraciones de Zn superan los límites legales para ese metal en moluscos (FDA 1997, FAO 1983, BOE 1991).

Laguna Las Marites

La concentración promedio de los elementos durante los muestreos en la época de lluvia (octubre del 2007 y agosto del 2008) y sequía (abril 2008 y abril del 2009), se presentan en la tabla 2. Por su parte en la figura 4 se muestra la concentración promedio y las líneas de tendencias de cada época. Al igual que en La Restinga los elementos Zn y Fe fueron los que presentaron las mayores concentraciones, seguidos por el Al, Sr y Cu. Pero en Las Marites las concentraciones de estos elementos son relativamente más bajas. Entre los elementos minoritarios la concentración de Cd fue marcadamente más baja; en cambio, son más altas para Ni y Cr. Los elementos Hg, Cd, Pb y Ba fueron los que presentaron las menores concentraciones (<1.0 mg kg⁻¹ peso húmedo).

En las figuras se aprecia que la concentración de los elementos Fe, Al, Sr y Hg fue mayor durante la época de lluvia, pero sólo las concentraciones de Sr lo fueron de modo significativo ($p > 0,05$). Aunque se aprecia en la figura 4 que en la época seca las concentraciones de los elementos Zn y Cu fueron mayores, la prueba estadística no indicó una diferencia significativa.

Tabla 2. Concentración promedio de los elementos químicos (mg kg^{-1} peso húmedo) en *Crassostrea rhizophorae* en las estaciones de la laguna de Las Marites durante la época de lluvia y la época seca.

Lluvia												
Estación	Zn	Fe	Al	Sr	Cu	Ni	V	Cr	Ba	Pb	Cd	Hg
1	368	214	146	54	0,6	0,8	0,82	0,49	0,46	0,56	0,20	0,064
2	402	312	207	74	2,4	1,3	0,99	0,80	0,69	0,38	0,31	0,058
3	143	233	177	62	1,1	1,3	0,38	0,73	0,81	0,60	0,19	0,055
4	246	320	158	70	3,1	3,0	0,52	1,14	0,40	0,43	0,17	0,046
5	208	320	220	63	3,3	2,7	0,62	1,03	0,50	0,50	0,23	0,050
6	165	303	183	79	1,2	2,6	0,68	0,78	0,74	0,27	0,16	0,056
7	140	242	125	62	0,8	3,0	0,78	1,21	0,55	0,21	0,23	0,054
8	126	376	189	80	0,3	1,7	0,58	0,88	0,57	0,52	0,06	0,030
9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Seca												
Estación	Zn	Fe	Al	Sr	Cu	Ni	V	Cr	Ba	Pb	Cd	Hg
1	490	305	145	22	3,3	1,8	1,32	0,64	0,78	0,36	0,36	0,042
2	393	238	160	39	2,7	1,8	1,02	0,94	0,49	0,50	0,13	0,026
3	404	277	136	30	4,3	2,7	0,42	0,84	0,43	0,50	0,26	0,034
4	522	195	70	27	3,1	2,7	0,29	0,61	0,38	0,28	0,22	0,053
5	246	260	154	29	4,8	2,7	0,53	1,01	0,46	0,38	0,22	0,047
6	217	301	170	27	3,6	2,4	0,65	1,05	0,54	0,50	0,25	0,028
7	211	225	148	36	5,2	2,3	0,78	0,78	0,40	0,45	0,33	0,036
8	176	254	93	28	1,3	1,4	0,40	0,71	0,28	0,33	0,11	0,014
9	113	173	134	39	0,4	1,2	0,51	0,74	0,28	0,37	0,08	0,005
10	147	248	151	61	2,7	2,3	0,88	0,95	0,36	0,47	0,20	0,005

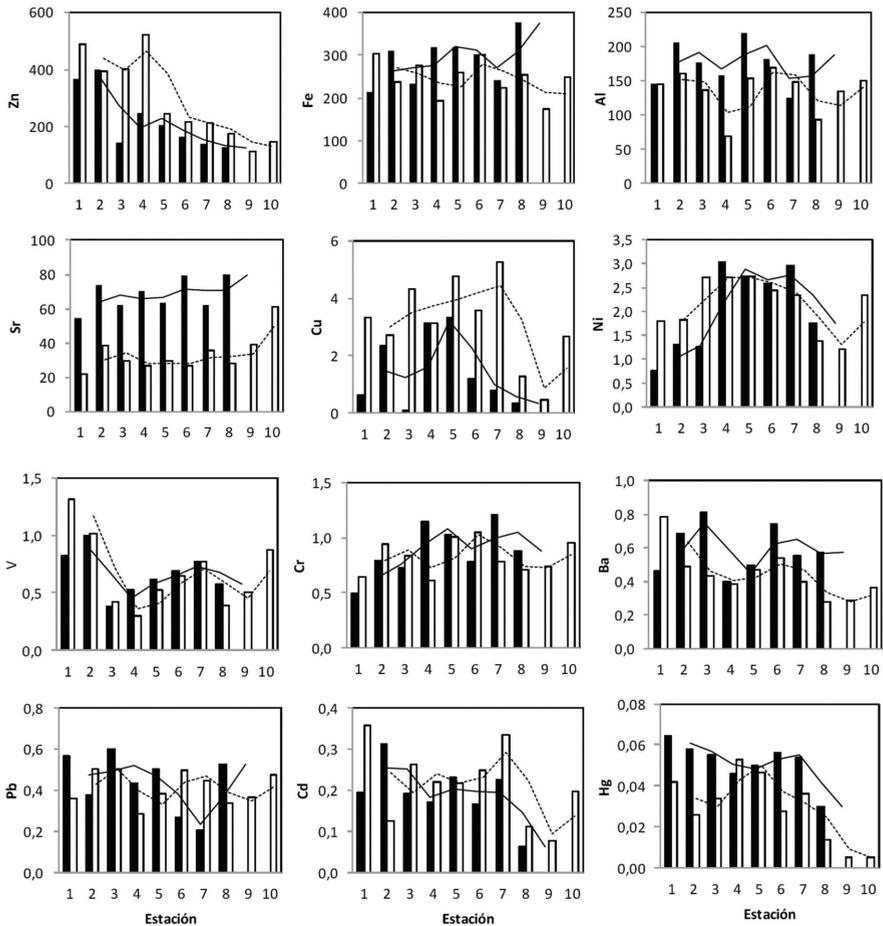


Figura 4 Concentración promedio de los elementos químicos (mg kg^{-1} peso húmedo) en *Crassostrea rhizophorae* en las estaciones de la laguna de Las Marites durante la época de lluvia (barra negra) y la época seca (barra blanca). Líneas de tendencias, lluvia (continua) y sequía (puntos).

Los cambios de la salinidad dependientes de la lluvia y del agua dulce proveniente de diversas fuentes, ya sean naturales o no, y el efecto del ciclo reproductivo contribuyen con la variación estacional de los elementos en la ostra (Ramírez 1987). Otros estudios utilizando almejas, indicaron que a lo largo de la costa de Venezuela, los factores endógenos (ciclos reproductivos) tienen alto impacto sobre las variaciones anuales de la concentración de los metales, más que los factores exógenos (Alfonso *et al.* 2005).

Con respecto a la distribución dentro de la laguna se observó que las concentraciones de los elementos Zn y Cu fueron más altas en los canales de la entrada principal (estaciones 1 y 2) y hacia la zona noroeste (estaciones 3, 4 y 5). Las concentraciones de V también fueron más altas en el canal y cuerpo principal de la laguna, probablemente asociado el uso de embarcaciones pequeñas. Las concentraciones de los elementos Ni y Cr fueron más elevadas hacia la zona noroeste y norte de la laguna (3, 4, 5, 6 y 7). La mayoría de los metales pesados presentes en los ambientes acuáticos tienen relación directa con los desechos urbanos e industriales (Buck y Bruland 2005). En los alrededores de la laguna Las Marites existen diversos factores antropogénicos que están causando desequilibrios en sus condiciones ambientales. Las marcadas fluctuaciones y los valores de las variables físicas, registrados especialmente en la zona noroeste, están asociadas con el vertido de aguas residuales, sin ningún tipo de control, por parte de la planta de tratamiento y las poblaciones aledañas a ella que carecen de red cloacal. El vertido de agua residual a cualquier cuerpo de agua impacta notablemente sus condiciones naturales, especialmente en ecosistemas donde la velocidad de recambio de agua es muy baja, y no llega a las zonas más internas (Rodríguez *et al.* 2008, 2010) como es el caso de esta laguna.

Por otra parte, en los canales principales existe un tráfico marítimo que pudiera influir en los altos niveles de Zn en las ostras en comparación con las otras estaciones. Además, cerca de la laguna está ubicado el aeropuerto Internacional del Caribe, cuyo tráfico aéreo es una posible fuente de metales trazas en la zona. La contaminación en productos del mar, causada por la industrialización y otras actividades antrópicas en las proximidades de las zonas costeras, suele estar asociada positivamente con niveles elevados de Cu, Zn, Ni y Cd en algunos organismos, como es el caso de *Argopecten granosa* en Malasia (Yap *et al.* 2008).

Los estudios anteriores realizados en la laguna Las Marites no incluyen información precisa sobre la variabilidad en las concentraciones de los metales en la ostra durante el año, lo cual dificulta la comparación y la discusión. Los promedios de los elementos traza en las ostras de la laguna Las Marites generalmente estuvieron por debajo de los promedios o rangos obtenidos en ostras del género *Crassostrea* registrados en otras partes del mundo con diferentes impactos antropogénicos (Silva *et al.* 2001, Shulkin *et al.* 2003, Mora *et al.* 2004, Maanan 2007). Sin embargo, las altas concentraciones de Cr ($>1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ peso húmedo) registradas en algunas ostras en la laguna (estación 4, 5 y 7) superan los límites legales internacionales para ese metal en moluscos (FDA 1997, FAO 1983, BOE 1991).

Análisis coordenadas principales (PCO)

Comparación entre lagunas: para observar las diferencias entre las lagunas se realizó un PCO (Figura 5) en la que se incluyeron todos los datos. En este análisis se observa la separación de ambas lagunas, ubicándose mayoritariamente la laguna La Restinga en la parte negativa del PCO1 y la laguna Las Marites en la parte positiva de dicho eje. Las dos primeras coordenadas (PCO1 y PCO2) explicaron el 76,17 % de la

variación total. El estadístico ANOSIM indicó que existen diferencias significativas entre las dos lagunas, con un R de 0,472 y un nivel de significancia de 0,1 %. Por su parte, el análisis de Similaridad SIMPER indicó que los elementos que más contribuyeron en la separación de las lagunas son Ni (28 %), Cu (21 %), Cr (17 %), Cd (14 %). La longitud y dirección de los vectores indican que la abundancia del Ni y Cr tuvieron fuertes relaciones positivas con el PCO1, específicamente con la laguna Las Marites; mientras que la abundancia del Cd, Zn y Cu tuvieron fuertes relaciones con el PCO2, y específicamente Cd con la laguna La Restinga.

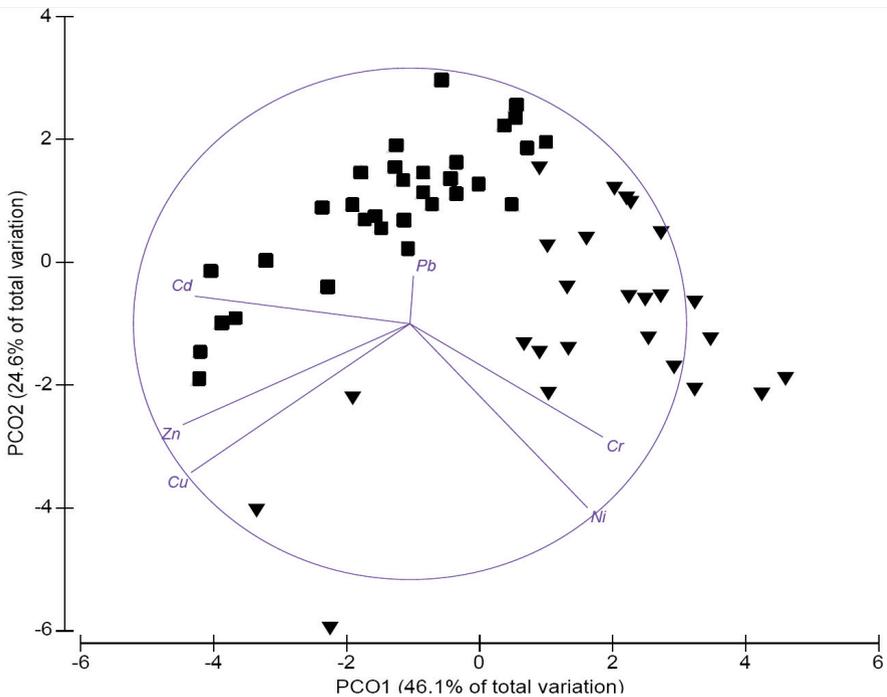


Figura 5. Análisis de coordenadas principales de las concentraciones de los elementos en *Crassostrea rhizophorae* entre lagunas, La Restinga (■) y Las Marites (▼) (PCO).

Por otra parte, al realizar el análisis estadístico ANOSIN para establecer si existe alguna forma de separar los períodos climáticos para las lagunas, arrojó que es posible separar épocas de sequía y de lluvia con un R de 0,18 y un nivel de significancia de 0,3 %. Sin embargo, esta separación no es tan fuerte como la encontrada en las localidades; lo que nos lleva a analizar las épocas en cada una de las localidades estudiadas.

Comparaciones entre períodos climáticos: En la laguna Las Marites la separación los períodos no fue significativa; mientras que para la laguna La Restinga, el PCO con un 70 % de varianza acumulada para los dos ejes, explica la separación de las épocas de lluvia y sequía (Figura 6). El eje que guía la separación de las épocas es el eje PCO1 con un porcentaje de variación del 46,9%. Por su parte, el análisis de Similaridad SIMPER indicó que los elementos que más contribuyen en la separación de las épocas en La Restinga son Al (17 %), Pb (15 %), Cu (15 %), V (12 %) y Sr (11 %).

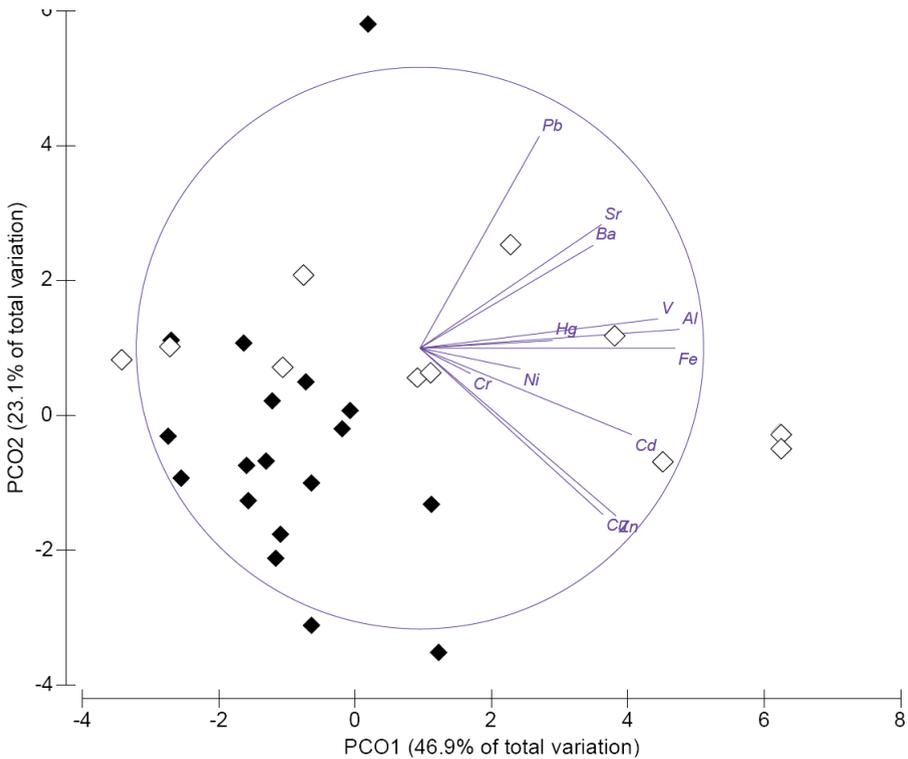


Figura 6. Análisis de coordenadas principales de las concentraciones de los elementos en *Crassostrea rhizophorae* de la laguna de La Restinga entre épocas, Lluvia (◆) y (Sequía (◇) (PCO).

Conclusiones

La comparación relativa del contenido de elementos químicos entre las dos lagunas indicaron que en la laguna La Restinga las ostras presentaron mayores niveles de Zn, Cd, y Cu, mientras que en la laguna Las Marites los mayores niveles fueron de Cr y Ni. La fuente de estos metales traza provienen de aportes antropogénicos

presentes en la zona (descargas de agua residuales doméstica y de combustibles), los cuales son más significativos durante la época de lluvia, especialmente en la laguna La Restinga. Adicionalmente, en esta laguna durante los periodos vacacionales aumentan la cantidad de turistas y de botes de paseo que pudieran contribuir con la presencia de estos metales en dicha laguna. En la laguna La Restinga los elementos que más contribuyeron a las diferencias encontradas entre los períodos climáticos fueron Al, Pb, Cu, V y Sr.

Actualmente no existen normas sanitarias en Venezuela que establezcan los valores máximos permitidos para Cr, Ni y Zn en ostras. Haciendo uso de las normas internacionales en general los valores de Cr y Ni en las ostras de la laguna Las Marites se encuentran dentro límites permitidos para consumo humano de este molusco bivalvo, mientras que los valores de Zn en las ostras de la laguna La Restinga exceden los límites permitidos. Sin embargo, la presencia de los elementos traza Zn, Ni, Cr, Pb y Cd en las ostras podría estar indicando el aumento progresivo de los niveles de contaminación de las lagunas donde habitan, poniendo en riesgo la salud de la población. Por lo tanto, se hace necesario la continuación de este tipo de investigaciones sobre elementos traza en la biodiversidad marina de la región, ya que son zonas de elevada sensibilidad ecológica, que representan una fuente importante de alimento.

Agradecimientos. A la empresa petrolera CHEVRON por el financiamiento de este proyecto a través de la Ley de Ciencia y Tecnología (LOCTI). A la división de Parques Nacionales, por otorgar el permiso para realizar este trabajo en las lagunas. Un agradecimiento especial a Ramón Varela y José Monente, FLASA-Caracas, por la revisión y recomendaciones dadas al manuscrito.

Bibliografía.

- ACOSTA, V. Y C. LODEIROS. 2004. Metales pesados en la almeja *Tivela Mactroides* Born, 1778 (Bivalvia: Veneridae) en localidades costeras con diferentes grados de contaminación en Venezuela. *Ciencias Marinas* 30(2): 323-333.
- AGUSA, T., T. KUNITO, S. TANABE, M. POURKAZEMI, D. G. AUBREY. 2004. Concentrations of trace elements in muscle of sturgeons in the Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin* 49: 789–800.
- ALFONSO, J., J. AZÓCAR, J. LABRECQUE, Z. BENZO, E. MARGANO, C. GÓMEZ, Y M. QUINTAL. 2005. Temporal and spatial variation of trace metals in clams *Tivela mactroidea* along the Venezuelan coast. *Marine Pollution Bulletin* 50:1713–1744.
- ASTOR, Y., F. MULLER-KARGER Y M. SCRANTON. 2003. Seasonal and interannual variation in the hydrography of the Cariaco Basin: Implications for basin ventilation. *Continental Shelf Research* 23(1):125–144.
- BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO (BOE). 1991. Legislación Española. Orden de 2 de agosto de 1991 por el que se aprueba la Reglamentación Técnico Sanitaria de los Productos de la Pesca con destino al consumo humano BOE (jueves, 15 de agosto de 1991), 195, 27153–27155.

- BUCK, K. Y K. BRULAND. 2005. Copper speciation in San Francisco Bay: a novel approach using multiple analytical windows. *Marine Chemistry* 96: 185–198.
- CLARKE, K., R. M. WARWICK. 2001. Change in Marine Communities: an Approach to Statistical Analysis and Interpretation, second ed. PRIMER-E, Plymouth, UK.
- CLARKE, K., R. N. GORLEY. 2005. PRIMER v6: user manual/tutorial, PRIMER-E, Plymouth UK.
- FERNÁNDEZ A., M. TERNERO, F. BARRAGÁN Y J. JIMÉNEZ. 2000. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere - Global Change Science* 2: 123–136.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). 1983. Compilation of legal limits for hazardous substance in fish and fishery. Products. FAO Fisheries circular N° 764. 102 pp.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). 1989. Food safety regulations applied to by the major importing countries. FAO. Fisheries Circular No. 825 (Rome: FAO), 107 pp.
- FOOD AND DRUGS ADMINISTRATION (FDA). 1997. HACCP Guidelines. US. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- GALLEGOS, M. 1998. Contenido de Plomo en la ostra de mangle *Crassostrea rhizophorae* (Mollusca, Bivalvia) en la laguna de la Restinga. Tesis de Grado. Universidad de Oriente, Nueva Esparta. 80 pp.
- GIL, H. Y M. MORENO. 2007. Explotación y comercialización de la ostra de mangle, *Crassostrea rhizophorae* en algunas playas del estado Sucre, Venezuela. *Zootecnia Tropical* 25 (3): 215–219.
- GONZÁLEZ, A. 2008. Determinación de Cd, Cu, Zn y Pb en *Perna viridis* (Mollusca: Bivalvia) en la laguna de La Restinga, Isla de Margarita. Tesis de Grado. Universidad de Oriente, Nueva Esparta. 95 pp.
- HUANXIN, W., LEJUN, Z. Y PRESLEY, B. 2000. Bioaccumulation of heavy metals in oyster (*Crassostrea virginica*) tissue and shell. *Environmental Geology* 39(11).
- MAANAN, M. 2007. Biomonitoring of heavy metals using the intertidal mussel *Mytilus galloprovincialis* in safi costal water, Morocco. *Environmental Toxicology* 22: 525–531.
- MONENTE, J. 1978. Estudio químico-físico de la Laguna de La Restinga. *Memoria de la Sociedad de Ciencias Naturales La Salle* (38)110: 227–309.
- MORA, S., S. FOWLER, E. WYSE Y S. AZEMARD. 2004. Distribution of heavy metals in marine bivalves, fish and coastal sediments in the Gulfs and Gulfs of Oman. *Marine Pollution Bulletin* 49: 410–424.
- PHILLIPS, J. D. 1976. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper. 1. Effets of environmental variables on uptake of metals. *Marine Biology* 38:59–69
- QUNFANG, Z., Z. JIANBIN, F. JIANJIE, S. JIANBO Y J. GUIBIN. 2008. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica Chimica Acta* 606: 135–150
- RAMÍREZ, J. 1987. La ostra de mangle *Crassostrea rhizophorae* como agente biológico en la determinación del plomo en la Laguna de La Restinga, estado Nueva Esparta. Trabajo de Doctorado. Universidad de Oriente, Nueva Esparta. 80 pp.
- RODRÍGUEZ, L., F. PALMIOTTO, R. QUIÑONES, F. VELÁSQUEZ Y J. SEGURA. 2010. Concentración de metales pesados en los ambientes marinos costeros del Estado Nueva Esparta. Estación de Investigaciones Marinas de Margarita. Fundación La Salle de Ciencias Naturales. Informe Técnico. 330 pp.

- RODRÍGUEZ, L., J. ARAUJO, F. VELÁSQUEZ, P. GUEVARA, F. BUITRAGO, J. SEGURA, J. CAMARA, N. ARANGUREN, R. ZAPATA Y A. HERRERA. 2008. Seguimiento de ecosistemas fuertemente afectados por factores humanos y factores climáticos: playas y lagunas costeras de la Isla de Margarita. Nueva Esparta. Estación de Investigaciones Marinas de Margarita. Fundación La Salle de Ciencias Naturales. Informe técnico. 228 pp.
- SADIQ, M. 1992. Toxic metal chemistry in marine environments. Marcel Dekker, Inc., Nueva York, Estados Unidos. 390 pp.
- SALAZAR, C, J. 2011. Variación temporal de metales pesados esenciales y no esenciales en el isópodo *Tylos wegeneri* (Vandel, 1952) en Guayacán, estado Sucre, Venezuela. Tesis de Grado, Universidad de Oriente, Cumaná. 260 pp.
- SIDOU MOU, Z., M. GNASSIA-BARELLI, Y. SIAU, V. MORTON Y M. ROMÉO. 2006. Heavy metal concentrations in mollusks from the Senegal coast. *Environmental International* 32: 384–387.
- SILVRAMÍREZA C., P. RAINBOW, B. SMITH Y Z. SANTOS. 2001. Biomonitoring of trace metal contamination in the Potengi Estuary, Natal (Brazil) using the oyster *Crassostrea rhizophorae* a local food source. *Water Research* 35: 4072–4078.
- SHULKIN V., B. PRESLEY Y V. KAVUN, 2003. Metal concentrations in mussel *Crenomytilus* and oyster *Crassostrea gigas* in relation to contamination of ambient sediments. *Environment International* 29: 493–502.
- STEPHENSON, M. Y G. LEONARD. 1994. Evidence for the decline of silver and lead and the increase of copper from 1977 to 1990 in the coastal marine waters of California. *Marine Pollution Bulletin* 28: 148–153.
- VARELA, R., F. VELÁSQUEZ. EN PRENSA. El Clima en Punta de Piedras, Isla de Margarita. Fundación La Salle de Ciencias Naturales. Colección Cuadernos FLASA, serie Ciencia y Tecnología. N° 14, 162p.
- YAP, C., Y. HAITA, F. EDWARD Y S. TAN. 2008. Comparison of heavy metal concentrations (Cd, Cu, Fe, Ni and Zn) in the shells and different soft tissues of *Anadara granosa* collected from Jeram, Kuala Juru and Kuala Kurau, Peninsular Malaysia. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, 31(2): 205–215.

Recibido: 19 febrero 2015

Aceptado: 29 septiembre 2015

Publicado en línea: 18 abril 2017

Luisa Rodríguez¹, Yrene Astor¹, Jaime Rojas¹ y Junior Palmiotto²

¹ Departamento de Oceanografía. Estación de Investigaciones Marinas de Margarita. Fundación La Salle de Ciencias Naturales. Punta de Piedras, Isla de Margarita, Estado Nueva Esparta, Venezuela. luisamaroma@hotmail.com, yrene.astor@fundacionlasalle.org.ve, jaimajo2000@gmail.com

² Laboratorio de Geoquímica Ambiental. Instituto de Ciencias de la Tierra. Universidad Central de Venezuela. Teléfono: 0212-6051201. Distrito Capital. Caracas 1010. francopalmiotto@hotmail.com

