

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**METALES PESADOS EN *Abudefduf saxatilis* DEL PARQUE NACIONAL
MOCHIMA E ISLA LA TORTUGA, VENEZUELA**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Oriana Pérez Paruta
para optar al título de Licenciado
en Química.

Caracas, Octubre del 2012

RESUMEN

Se determinó la concentración de metales pesados en tejido muscular de la especie de pez *Abudefduf saxatilis* provenientes del Parque Nacional Mochima y la isla La Tortuga, muestreados durante los meses Agosto, Septiembre y Octubre del 2010. Los elementos Cd, Cr, Cu, Ni y Pb fueron determinados mediante ET AAS, Hg mediante CV-AFS y, Fe y Zn mediante FAAS.

Las concentraciones promedio obtenidas para cada elemento fueron: $0,06 \pm 0,04$, $0,09 \pm 0,09$, $0,9 \pm 0,4$, $0,5 \pm 0,3$, $0,10 \pm 0,09$ y $0,2 \pm 0,2$ mg Kg⁻¹ para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Pb, respectivamente. La metodología de análisis empleada para los elementos Fe y Zn no pudo ser validada, por lo que los resultados obtenidos para estos elementos fueron excluidos. Las concentraciones de Cd y Pb se encontraron cerca de las concentraciones máximas establecidas por normativas nacionales e internacionales (COVENIN 1087 y 1766 y Codex Alimentarius respectivamente) y la concentración de Hg superó los valores de ambas normativas, por lo que el consumo de estos peces representa un riesgo para el ser humano.

Los resultados de los estudios de agrupamiento mostraron que la actividad petrolera impacta en mayor grado a la zona oeste con Ni, Cr y Pb, las actividades asociadas a la industria cementera ubicada en la zona este serían responsables de las emisiones de Hg, Pb y Cd y las emisión asociada al empleo de gasolina en base a Pb, distribuiría este elemento en ambas zonas mediante escorrentías desde la costa.

Sin embargo, la homogeneidad estadística entre las concentraciones de los elementos Hg, Cr, Ni y Pb entre las Regiones Parque Nacional Mochima y la Isla La Tortuga, indica que los contaminantes provenientes de las actividades petroleras, marítimas y urbanas realizadas en la costa del Edo. Anzoátegui se dispersan y llegan a mar abierto, pudiendo causar a futuro daños a nivel ecológico y al ser humano.

INDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Toxicidad y afecto de los metales pesados en los seres vivos	3
2.2. Toxicidad y biodisponibilidad de los metales pesados en sistemas acuáticos.....	6
2.3. Contaminación del medio marino.....	8
2.4. Determinación del contenido de metales en un sistema acuático.....	10
2.5. Metales pesados en peces	11
2.6. Estudios del contenido metálico en ambientes acuáticos venezolanos...	15
III. OBJETIVOS	25
3.1. Objetivo general.....	25
3.2. Objetivos específicos	25
IV. PARTE EXPERIMENTAL	26
4.1. Equipos	26
4.2. Reactivos	27
4.3. Metodología	27
4.3.1. Muestreo.....	27
4.3.2. Tratamiento de las muestras para su análisis químico	30
4.3.3. Análisis químico de las muestras.....	31
4.3.3.1. Análisis multielemental de Cd, Cu, Ni, Cr y Pb mediante ET AAS .	31
4.3.3.2. Análisis de Hg mediante CV-AFS.....	32

4.3.3.3. Análisis de Fe y Zn mediante FAAS	34
4.4. Lugar de trabajo	35
V. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	36
5.1. Validación de las metodologías de análisis.....	36
5.2. Figuras de mérito obtenidas en las diferentes metodologías de análisis...	37
5.3. Concentraciones promedio de metales en el tejido muscular de los peces.	37
5.4. Estudios de agrupamiento	44
5.4.1. Análisis de “Cluster”	44
5.4.2. Análisis de correlaciones múltiples	45
5.4.3. Análisis de Componentes Principales (PCA)	50
5.5. Estudios de contraste - ANOVA una vía	52
5.5.1. Influencia de la Región, Localidad y Sitio de muestreo sobre la concentración de los metales en los peces.	52
VI. CONCLUSIONES	57
VII. RECOMENDACIONES	59
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
IX. APÉNDICE.....	69

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales contaminantes metálicos en el agua, efectos sobre la salud y fuentes comunes de contaminación	5
Tabla 2. Influencia de los factores abióticos sobre la biodisponibilidad y movilidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos	7
Tabla 3. Principales fuentes de contaminación del medio marino ^[18]	8
Tabla 4. Principal origen antrópico de algunos metales	10
Tabla 5. Estudios ambientales realizados a nivel internacional.....	13
Tabla 6. Trabajos referentes a estudios ambientales en medios acuáticos venezolanos	17
Tabla 7. Muestreo.....	28
Tabla 8. Programa de digestión empleado en el digestor de microondas.....	31
Tabla 9. Programa empleado en la determinación simultanea mediante ET AAS ...	32
Tabla 10. Condiciones de operación del CV-AFS*	34
Tabla 11. Intervalos de concentración en $\mu\text{g L}^{-1}$ de los elementos empleados en el análisis de las muestras.....	34
Tabla 12. Validación de las metodologías de análisis.....	36
Tabla 13. Limites de detección LOD, masas características m_0 y porcentaje de recuperación.....	37
Tabla 14. Concentraciones promedio de los metales en las muestras analizadas ...	38
Tabla 15. Concentraciones de metales en peces reportados en trabajos nacionales e internacionales.	40

Tabla 16. Concentraciones de metales en organismos acuáticos reportadas a nivel nacional.....	42
Tabla 17. Intervalos de concentración obtenidos y valores máximos permitidos por normativas nacionales e internacionales.....	43
Tabla 18. Localidades y Sitios de mayores concentraciones para cada elemento....	53

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de <i>Abudefduf saxatilis</i>	23
Figura 2. Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga	24
Figura 3. Sitios de muestreo en el Parque Nacional Mochima	29
Figura 4. Sitios de muestreo en Isla La Tortuga	29
Figura 5. Esquema del tratamiento de digestión total de las muestras de peces.	30
Figura 6. Esquema del tratamiento de la muestra para la determinación de Hg.....	33
Figura 7. Gráfico de caja de bigotes de los elementos.....	38
Figura 8. Dendograma. Método del vecino más cercano Euclidiano cuadrado.....	44
Figura 9. Correlaciones significativas obtenidas en la data.....	45
Figura 10. Sitios que mostraron las concentraciones mayores de los elementos.....	54
Figura 11. Ubicación de la actividad industrial y marítima en la costa del Estado Anzoátegui	54

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Correlación Longitud – Peso.....	46
Gráfico 2(a). Correlación Cr-Peso. Gráfico 2(b). Correlación Cr-Longitud.	47
Gráfico 3(a) Correlación Pb-Ni. Gráfico 3(b). Correlación Cd-Ni. Gráfico 3(c). Correlación Cr-Ni. Gráfico 3(d). Correlación Cu-Ni.	48
Gráfico 4 (a). Correlación Cr-Cd. Gráfico 4 (b). Correlación Cu-Cd. Gráfico 4 (c). Correlación Cu-Pb.....	49
Gráficos 5 (a) y (b). Análisis de componentes principales.....	51

INDICE DE APÉNDICE

Apéndice 1. Datos del muestreo.....	69
Apéndice 2. Concentraciones (mg Kg^{-1}) obtenidas de los elementos analizados en las muestras de la Región Mochima.....	70
Apéndice 3. Concentraciones (mg Kg^{-1}) obtenidas de los elementos analizados en las muestras de la Región Tortuga.....	71
Apéndice 4. Coeficiente de Spearman y estadístico P.....	72
Apéndice 5. Promedio de las concentraciones de los metales obtenidos en mgKg^{-1} para cada región, localidad y sitio de muestreo.....	73
Apéndice 6. Valores de gl, F y P para la prueba de ANOVA de una vía.....	74

I. INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la población humana viene acompañado del deterioro ambiental, como consecuencia de las actividades que el hombre realiza para alcanzar una mejor calidad de vida. El deterioro del suelo, la atmosfera, el agua y los recursos marinos, entre otros, han provocado, a su vez, alteraciones como el cambio climático a nivel mundial, la pérdida de la biodiversidad y hasta pone en peligro la vida humana.^[1]

Dada su importancia, los niveles de contaminación en todo el planeta se están estudiando para intentar eliminar o disminuir las posibles repercusiones que puedan causar a futuro. Particularmente, el estudio de la contaminación en las zonas costeras se realiza para evaluar el detrimento de los valores ecológicos a causa de la depositación directa o indirecta de los desechos humanos, tanto urbanos como industriales.^[2]

Los metales pesados son uno de los grupos contaminantes que con gran facilidad alcanzan las zonas costeras y perturban el equilibrio existente ^[2], debido a que a ciertas concentraciones pueden ser tóxicos para las especies que se exponen a ellos y no son biodegradables.^[3] Estos metales pueden causar trastornos en la salud, sea por exposición a ellos o por su almacenamiento en el cuerpo, ya que en muchos casos el cuerpo no los asimila y los bioacumula. Dentro de los metales pesados, el cromo, mercurio, plomo y cadmio se consideran los mas tóxicos.^[4]

Cuando los metales pesados provenientes de los diversos medios de aporte llegan a las costas, pueden causar diversas alteraciones tanto en la fauna como en la flora marina, de acuerdo a la concentración en que se encuentren. Debido a las diferencias entre las tasas de absorción y excreción de los metales, los peces

retienen en su cuerpo concentraciones de contaminantes proporcionalmente mayores a las del medio que les rodea ^[5]. En los peces, los metales se almacenan en el riñón, hígado, tejido graso, branquias, cerebro, gónadas, bazo y hasta en los otolitos, por lo que pueden servir como indicadores importantes de la contaminación ^[6]. Sí las concentraciones de los metales son lo suficientemente altas, ocurre lo que conocemos como biomagnificación, esto es, la acumulación de los metales en los eslabones más altos de la cadena trófica, lo cual puede poner en riesgo nuestra propia salud, mediante el consumo.^[7]

El estudio de la contaminación metálica en peces de las zonas costeras es importante ya que adicionalmente permite evaluar el efecto de las actividades urbanas e industriales de las costas adyacentes sobre la calidad de las aguas y el ambiente marino.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Toxicidad y afecto de los metales pesados en los seres vivos

El término “metal pesado” se refiere a aquellos metales de la tabla periódica cuyo peso específico es superior o igual a 5 gr/cm^3 cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20, excluyendo generalmente a los metales alcalinos y alcalino-térreos ^[8]. El término resulta impreciso si se tiene en cuenta las propiedades físico-químicas de los elementos, especialmente las propiedades iónicas que definen la capacidad de acomplejamiento y las propiedades biológicas. De acuerdo con Tiller (1989), ^[8] el término metal pesado puede ser utilizado para referirse de forma global a cualquier metal que sea contaminante ambiental. Junto a estos metales, hay otros elementos químicos que, aunque son metaloides, se suelen clasificar como metales pesados por presentar orígenes y comportamientos asociados como el caso del As, Sb y Se. ^[9]

En los seres vivos, los metales pesados se diferencian dos grupos: los esenciales y no esenciales, aunque el límite entre ambos grupos no está claramente delimitado y la lista de elementos biológicamente importantes aumenta con el tiempo ^[9]. Se reconocen como elementos esenciales al Fe, Mn, Zn, Cu, Co y Mo, como elementos beneficiosos al Ni y al Cr y se consideran que no tienen ninguna función biológica elementos como el Cd, Hg, As y Pb (Brady and Weil, 2002^[10]). Los metales pesados, ya sean esenciales o no, pueden llegar a ser tóxicos cuando su aporte es excesivo y afectar negativamente el crecimiento y reproducción de los organismos, pudiendo causarles incluso la muerte. ^[9]

Los tóxicos químicos, a cualquier nivel de exposición crónica, afectan la bioquímica en los seres vivos. Estos, tienen mecanismos para transformar, eliminar o distribuir los tóxicos. No obstante, estos mecanismos pueden ser

inadecuados o insuficientes, Los metales pesados, como cualquier otro grupo de agentes químicos, pueden producir en los organismos vivos una patología aguda, desarrollada rápidamente después del contacto con una dosis elevada, o crónica por exposición a una dosis baja repetidas veces durante cortos plazos. La exposición crónica a estos metales lleva a menudo a una acumulación órgano-específica, que compromete la fisiología de ese órgano. Dado que aproximadamente un tercio de las proteínas requieren iones metálicos para el mantenimiento de su estructura o para desempeñar su función, las biomoléculas más afectadas son las proteínas con actividad enzimática, causando patologías multisistema ^[11].

En el caso del mercurio, sus vapores son altamente tóxicos. Los cuatro metales pesados Hg, Pb, Cd y As no son particularmente tóxicos como elementos libres en su forma condensada, sin embargo, los cuatro son peligrosos en forma cationica y también enlazados a cadenas cortas de átomos de carbono. Bioquímicamente, el mecanismo de su acción tóxica proviene de la fuerte afinidad de los cationes por el azufre. Así, los grupos “sulfidrilo” (–SH), los cuales están presentes comúnmente en las enzimas que controlan las velocidades de reacción metabólicas críticas en los organismos, se enlazan fácilmente a los cationes metálicos ingeridos o a las moléculas que contienen los metales. Debido a que el enlace resultante es metal-azufre, afecta a toda la enzima, por lo que ésta no puede actuar normalmente y causa alteraciones biológicas ^[12]. En la Tabla 1 se pueden apreciar algunos de los metales y sus efectos en la salud del ser humano.

Tabla 1. Principales contaminantes metálicos en el agua, efectos sobre la salud y fuentes comunes de contaminación ^[13]

Elemento	NMC* mgL ⁻¹	Posibles efectos en la salud por exposición que supere el NMC*	Fuentes comunes de contaminación del agua potable
As	0,006	Lesiones en la piel. Trastornos circulatorios, alto riesgo de cáncer.	Erosión por depósitos naturales de ciertos minerales que son radiactivos y pueden emitir radiación conocida como radiación alta.
Cd	0,005	Lesiones renales.	Corrosión de tubos galvanizados, erosión de depósitos naturales, efluentes de refinerías de metales, líquidos de escurrimiento de baterías usadas y de pinturas.
Cu	1,300	Corto plazo: molestias gastrointestinales. Largo plazo: lesiones hepáticas o renales.	Corrosión de cañerías, erosión de depósitos naturales.
Cr	0,100	Dermatitis alérgica	Efluentes de fábricas de acero y papel; erosión de depósitos naturales.
Hg (Inorgánico)	0,002	Lesiones renales	Erosión de depósitos naturales, efluentes de refinerías y fábrica; lixiviados de aguas contaminadas de vertederos y tierras de cultivo.
Pb	0,015	Bebés y niños: retraso en el desarrollo físico y mental; los niños podrían padecer de un leve déficit de atención y capacidad de aprendizaje. Adultos: trastornos renales; hipertensión.	Corrosión de los sistemas de tuberías. Erosión de depósitos naturales. Efluentes provenientes de fábricas de pinturas.
Ti	0,002	Caída del cabello; alteración en la sangre; trastornos renales, intestinales o hepáticos.	Lixiviación de plantas procesadoras de minerales; efluentes de fábricas de vidrio, productos electrónicos y farmacéuticos.

*NMC: Nivel máximo del Contaminante permitido en agua potable.

2.2. Toxicidad y biodisponibilidad de los metales pesados en sistemas acuáticos

El grado de toxicidad potencial y biodisponibilidad de los metales pesados en un sistema natural depende de una serie de factores que han sido clasificados como abióticos y bióticos ^[14].

Los factores abióticos, a su vez, se pueden subdividir en:

Factores inherentes al metal, entre los cuales se menciona la naturaleza del metal, su estado químico, su abundancia, estabilidad y biodisponibilidad en el sistema natural.

Factores fisicoquímicos ambientales, los cuales pueden modificar las características inherentes del metal. Dichos factores son: potencial iónico, disponibilidad de protones (pH), disponibilidad de electrones (Eh), fenómenos de fijación, temperatura, contenido de oxígeno disuelto, materia orgánica, etc. ^{[14],[15]}.

La influencia que tienen los factores abióticos sobre la biodisponibilidad y movilidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos, se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Influencia de los factores abióticos sobre la biodisponibilidad y movilidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos ^{[14],[15]}

Factores abióticos	Influencia en los metales pesados
Naturaleza del metal	Las condiciones ambientales y fisicoquímicas determinan la especie química y tiempo de residencia que tenga el metal en el sistema acuático, siendo las formas inorgánicas más solubles.
pH	El pH controla la solubilidad de las especies químicas e influye fuertemente en la adsorción y desorción por las especies orgánicas.
Eh	La disponibilidad de los electrones en el medio acuático determina las condiciones oxidantes o reductoras del mismo. En condiciones reductoras Cd, Fe, Hg, Cu, Mn, Zn se reducen a sulfuros y precipitan.
Fenómenos de fijación	Involucra la capacidad de intercambio iónico que presentan las arcillas, oxi-hidróxidos y materia orgánica para adsorber especies metálicas, variando su bioasimilación y toxicidad en el sistema acuático.
Materia orgánica	Controla la movilidad de las especies metálicas debido al efecto quelatante que tiene la materia orgánica, como las sustancias húmicas y fúlvicas.

Los factores bióticos o biológicos, como la actividad metabólica de los microorganismos, intervienen a su vez en la solubilización e insolubilización de los elementos inorgánicos, en la alteración de minerales y en la formación de depósitos, jugando así un papel importante en la movilidad de los elementos en el ambiente. De esta manera, la acumulación de algunos metales puede asociarse a la biodegradación de ligandos orgánicos que forman complejos organometálicos solubles. ^[14]

2.3. Contaminación del medio marino

Por contaminación del medio marino se entiende la introducción por el hombre, directa o indirecta, de sustancias o de energía al medio acuático, incluyendo los estuarios, que produzca o pueda producir, efectos nocivos tales como daños a los recursos vivos y a la vida marina, peligros para la salud humana, obstaculización de las actividades marinas, incluyendo la pesca y otros usos legítimos del mar, deterioro de la calidad del agua de mar para su utilización y menoscabo de los lugares de esparcimiento.^[16]

El mar se ha considerado como un vertedero natural y un receptor eficaz de las aguas residuales, independientemente del tipo y concentración de contaminantes presentes en ella. En efecto, el mar posee una alta capacidad de autodepuración y es un medio poco favorable para el desarrollo de la mayoría de los organismos patógenos^[17]. Durante milenios, los ciclos biológicos han propiciado la absorción de los desperdicios y la repurificación de las aguas pero, actualmente nos encontramos en una situación de desequilibrio del medio marino por el vertido incontrolado de aguas residuales urbanas e industriales que han convertido a muchas zonas costeras en medios altamente propicios para la supervivencia de las bacterias patógenas^[18]. En la Tabla 3 se muestran las principales fuentes de contaminación de los medios marinos.

Tabla 3. Principales fuentes de contaminación del medio marino^[18]

Fuentes de contaminación	Porcentaje
Emisiones desde tierra.	44%
Emisiones atmosféricas.	33%
Contaminación por buques.	12%
Vertimientos de desechos.	10%
Explotación del fondo marino.	1%

Las sustancias contaminantes del medio marino pueden ser muy diversas, pero la mayor peligrosidad la presentan los compuestos persistentes (no biodegradables) por su capacidad de permanecer inalterados en el medio ambiente durante muchos años. Entre dichos compuestos, los más peligrosos por su toxicidad y amplio uso y difusión son los metales pesados y los compuestos organoclorados [18].

Los metales pesados que aparecen en el mar tienen su origen en dos fuentes: el drenaje natural de zonas continentales, que es aquel que aporta metales provenientes de la erosión, meteorización y transporte de las rocas o sedimentos que los contienen, es decir, dependiendo de la litología circundante y los efluentes se tendrá una concentración determinada de estos metales; y los vertidos antropogénicos que no son más que residuos del hombre en los que intervino mediante actividades industriales, agricultura, ganadería, minería o simplemente por acción urbana. En ambos casos, los metales pesados tienen su ciclo dentro del medio marino, siendo muy frecuentes su adsorción y quelatación con la materia orgánica. Por otra parte, la presencia de arcillas en suspensión procedentes de las zonas continentales facilita la adsorción de los contaminantes sobre ella, lo que provoca al final, una sedimentación en los fondos marinos, y por ende, una posible acumulación que causará las correspondientes perturbaciones a las especies bentónicas [17].

En la Tabla 4 se señalan los metales presentes en diversos efluentes de origen industrial.

Tabla 4. Principal origen antrópico de algunos metales ^{[19],[20],[21]}

Origen industrial	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Pb	Ni	Zn
Batería eléctricas			X	X			X	X	
Cementos y amiantos					X				
Fertilizantes		X	X	X	X	X	X	X	X
Minería	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Motores de vehículos			X	X	X				
Pesticidas		X		X	X	X	X		X
Papeleras y similares		X		X	X	X	X		X
Pigmentos, tintes	X		X	X	X		X	X	X
Plásticos	X		X		X				X
Textiles	X			X	X				X
Cerveceras				X					X
Alimentos diversos				X	X			X	X

2.4. Determinación del contenido de metales en un sistema acuático

El estudio ambiental del contenido metálico de un sistema acuático involucra el análisis de muestras de sedimento, agua, peces y plantas. Para la determinación de metales en aguas se deben conocer los parámetros físicos y químicos que la caracterizan como lo son: el color, olor, temperatura, conductividad, sólidos (disueltos y en suspensión), oxígeno disuelto, dureza, pH, alcalinidad, entre otros, y analizar la calidad de éstas, lo cual se va a encontrar relacionado con las características geoquímicas del área y los usos del suelo en las cuencas de drenaje ^[22].

En caso de la determinación de metales en peces y plantas acuáticas, se deben evaluar cosas como: la facilidad de identificación de la especie, que se pueda muestrear fácilmente, que tenga distribución cosmopolita, la especie debe estar asociada a varios datos auto ecológicos, deben tener importancia económica como recurso o perjuicio, deben ser fácilmente cultivables en el laboratorio y deben presentar baja variabilidad, entre otras. Es decir, se debe escoger una especie que sirva como buen indicador para así llevar a cabo los procedimientos de medición de metales ya sea en tejidos, en determinados órganos de los peces o en los tejidos de las plantas acuáticas ^[23].

2.5. Metales pesados en peces

Los peces son considerados como buenos indicadores de la calidad del medio, por lo que una gran diversidad y abundancia de estos seres indica que tan sano es un ambiente para todas las demás formas de vida. Esto es así, debido a que los peces tienen la capacidad de almacenar en su organismo una mayor concentración de elementos que el medio que los rodea, por ello, cantidades reducidas y en apariencia inofensivas absorbidas durante largos periodos llegan a alcanzar niveles tóxicos. A este fenómeno se le denomina bioacumulación y es causante de un aumento progresivo de las concentraciones de los metales a lo largo de la cadena trófica (biomagnificación) ^[24].

La acumulación y toxicidad que tienen los metales sobre los peces se ve influenciada por ciertos factores como la vía de captación, edad, tamaño y sexo.

Cuando los metales son captados a través del agua, los órganos que principalmente tienden a acumular en mayor proporción los metales son las branquias, en cambio, si la vía de captación es a través de la alimentación, el hígado y el riñón son los órganos que van a acumular mayor concentración de metales. ^[25]

La edad del pez supone un factor importante al momento de considerar la toxicidad de los metales, siendo más dañinos cuando los peces se encuentran en las primeras etapas de desarrollo y crecimiento. El tamaño está ligado directamente con la edad, ya que a medida que el pez crece, existe una menor proporción de vísceras y la dieta alimenticia cambia, provocando que sean más sensibles a la acumulación de metales en las primeras etapas de desarrollo ^[25].

Las diferencias en el ritmo de crecimiento y las condiciones fisiológicas de ambos sexos, también influyen de alguna manera en la acumulación de metales. Algunos autores como Bobori y Economidis (1996) ^[26] encontraron que los machos de la perca (*Perca fluviatilis*) tenían niveles de Cd, Pb y Zn significativamente más altos que las hembras, no ocurriendo lo mismo con el Cu, para el cual no se determinaron diferencias. Resultados similares fueron encontrados por Chernoff y Dooley (1979) ^[27] para el Zn y Cu, no así para el Cd, atribuyéndolo al efecto de dilución causado por la masa de huevos de las hembras.

Los peces acumulan metales en todos los tejidos de su cuerpo, incluyendo los otolitos. Los otolitos están ubicados en el oído interno del pez, su función es mantener el equilibrio y están formados por precipitación de carbonato de calcio en forma de aragonito y de una proteína fibrosa tipo colágeno que también se le llama matriz orgánica. El otolito crece por aposición continua de material durante la vida del pez ^[28], y contiene de forma natural muchos elementos traza, incluyendo metales pesados, que se incorporan en la parte orgánica o inorgánica.

Las concentraciones de los elementos traza en los otolitos se cree que están influenciadas primordialmente por las condiciones ambientales experimentadas por los peces, encontrándose de este modo, diferencias consistentes en la composición de los otolitos de los peces que habitan en zonas diferentes. Es por ello que las concentraciones de metales pesados en los otolitos se han

relacionado con los cambios espaciales y temporales de la contaminación ambiental, haciéndose frecuente estudios de este tipo. ^[29]

La selección de la técnica analítica para la determinación de metales pesados en muestras ambientales se realiza en función del elemento a determinar y su concentración. En particular, en la determinación de metales pesados presentes en niveles de trazas en muestras de tejidos de peces, se emplean técnicas analíticas de elevada sensibilidad debido a las concentraciones en las cuales se encuentran, como la Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS), y la Espectrometría de masas con plasmas acoplados inductivamente (ICP-MS), y para la determinación de Hg, As, Sb, Se y Bi se emplean las Espectrometrías de Absorción Atómica (AAS) y de Fluorescencia Atómica (AFS) con generación de Vapor Frío (CV) y generación de Hidruros (HG), debido a la elevada sensibilidad que presentan. ^{[30], [31], [32]}.

En la Tabla 5 se presentan algunos trabajos realizados a nivel internacional donde se determinó el contenido de diversos metales en diferentes muestras de peces.

Tabla 5. Estudios ambientales realizados a nivel internacional

Zona de estudio	Especie de pez	Muestra(s)	Técnica empleada	Elementos analizados	Referencia
Distintas zonas costeras (Irlanda)	<i>Pleuronectes platessa</i> y <i>Merlangius merlangus</i> .	Otolitos.	ICP-MS	B, Mg, Al, Sc, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, y Pb.	Geffen A. (2003). ^[33]
Karatas (Turquia)	<i>Sparus auratus</i> , <i>Atherina hepsetus</i> , <i>Mugil cephalus</i> , <i>Trigla cuculus</i> , <i>Sardina pilchardus</i> y <i>Scomberesox saurus</i>	Músculo, branquias e hígado.	FAAS	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb y Zn.	Mustafa Canli, (2003). ^[34]

Mar Mediterráneo (Turquia)	<i>Saurida undosquamis</i> , <i>Sparus aurata</i> , <i>Mullus barbatus</i> .	Músculo.	FAAS	Cd, Fe, Pb, Cu, Zn, Mn, Ni, Cr, Co y Al.	Aysun Türkmen (2005). ^[35]
Lago Victoria (Africa)	<i>Oreochromis niloticus</i>	Hígado, branquias y músculo.	FAAS	Cu, Mn, Zn y Cr.	Z. Birungi, (2007). ^[36]
Lago Taihu (China)	<i>Cyprinus carpio</i> Linnaeus, <i>Carassius auratus</i> Linnaeus, <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> y <i>Aristichthys nobilis</i>	Piel, gónadas, encéfalo y músculo.	ICP-AES e ICP-MS (Pb y Cd)	Cr, Zn, Cu, Cd, y Pb.	CHI Qiao-qiao, (2007). ^[37]
Tamilnadu (India)	<i>Cyprinus carpio</i> .	Riñón, hígado, branquias y piel.	FAAS	Cr, Ni, Cd y Pb.	Vinodhini R. (2007). ^[38]
Golfo de Aqaba (Jordania)	<i>Abudefdu saxatilis</i> , <i>Mulloidichthys auriflamma</i> , <i>Parupenus cyclostomus</i> , <i>Polysteganus coeruleopunctatus</i> y <i>Thalassorna sp.</i>	Músculo, hígado, branquias, gónadas y estómago .	FAAS	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn.	Ahmad H., (2008). ^[39]
Lago Beymelek (Antalya/Turquia)	<i>Lithognathus mormyrus</i> , <i>Liza aurata</i> y <i>ramada</i> , <i>Chelon labrasus</i> , <i>Mugil cephalus</i> , <i>Sparus aurata</i> .	Músculo, piel y branquias.	ICP-OES	Cu, Zn, Mn, Fe, Mg, Ni, Cr, Co y B.	Kazim Uysal. (2008). ^[40]
Distintas zonas costeras (Portugal)	<i>Solea solea</i> , <i>Solea senegalensis</i> , <i>Platichthys flesus</i> , <i>Diplodus vulgaris</i> y <i>Dicentrarchus labrax collected</i> .	Músculo.	FAAS	Cu, Zn, Cd y Pb.	Vasconcelos R. (2011). ^[41]
Golfo Pérsico (Irán)	Especies pelágicas: <i>Scomberomorus commerson</i> , entre otras. Especies demersales: <i>Nemipterus japonicus</i> , <i>Epinephelus coioides</i> , entre otras.	Músculo.	Extracción "stripping"	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr y Zn.	S. Siavash Saei-Dehkordi. (2011). ^[42]

El estudio ambiental de un sistema acuático, por lo general, es llevado a cabo mediante la comparación del contenido metálico en los tejidos de los peces, con los valores máximos permitidos, los cuales son establecidos por organismos nacionales e internacionales.

En Venezuela, y a efectos del consumo humano, el contenido de metales en peces se encuentra regulado por normas nacionales COVENIN: 1087 Sardinias en Conserva ^[43], y 1766 Atún en Conserva ^[44]. Entre los organismos internacionales que regulan estos parámetros en peces se encuentra el Codex Alimentarius, según Alinorm 93/18 ^[45].

2.6. Estudios del contenido metálico en ambientes acuáticos venezolanos

Existen diversos trabajos referentes a contaminación en Venezuela por metales en medios acuáticos tanto marinos como lacustres y lagunales, en los cuales se determinó las concentraciones de metales en diversas especies que sirven como bioindicadores, así como en sedimentos y en aguas. En la Tabla 6 se muestra información específica de algunos de estos trabajos. Entre los resultados obtenidos en los estudios realizados en aguas y sedimentos de zonas costeras se tienen:

Martínez Gregorio, (2002) ^[46].Determinó los metales pesados Cd, Zn, Cu, Cr, Ni y Pb en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, obteniendo una distribución irregular de los metales traza, y un incremento de la concentración en la parte central del Golfo, lo atribuyó al patrón de circulación que impera en el golfo, el efecto de la surgencia, el cual es más intenso hacia la parte central de la costa norte del golfo y a la composición litológica de los sedimentos. Por otra parte, observó una fuerte influencia antropogénica que afecta las concentraciones de Pb y demás metales contenidos en los sedimentos superficiales de dicha región.

Acosta V., Lodeiros C., Senior W., Martínez G., (2002) ^[47].Determinaron la concentración de los metales pesados Cu, Mn, Fe, Zn, Cd, Ni, Pb y Cr en el sedimento superficial, así como parámetros ambientales en el agua de las localidades de Playa Güiria (Estado Sucre), y Río Chico y Boca de Paparo (Edo. Miranda), las cuales se encuentran separadas por unos 5 km e influenciadas por

el Río Tuy. Los valores determinados en la zona de Playa Güiria no mostraron contaminación ambiental, haciéndose factibles las actividades pesqueras de *Tivela mactroides*. La perturbación ambiental encontrada en las dos playas se relacionó con la descarga del río Tuy, el cual desemboca en Boca de Paparo, siendo los valores de los metales pesados más altos que los reportados en estudios de hace 14 años.

Mago P., Yulmaris E., (2009) ^[48]. Determinaron las concentraciones totales de los metales Cd, Cu, Cr, Mn, Fe, Pb, Zn y Ni en la materia suspendida de las aguas superficiales de la zona marino-costera adyacente a la ciudad de Cumaná, y analizaron los parámetros físicos- químicos, temperatura, oxígeno y pH de las aguas. El análisis fue realizado mediante FAAS. Los resultados obtenidos indicaron que la temperatura presentó un comportamiento relacionado con la época del año, dominados por los períodos de surgencia. Las concentraciones de la materia orgánica y la materia en suspensión variaron con las épocas siendo la mayor en la de lluvia. Los metales que se encontraron principalmente en las fracciones intercambiables, asociados a los carbonatos y que por lo tanto están biodisponibles, fueron Cd, Mn, Pb y Fe, presentando una alta proporción de origen

Tabla 6. Trabajos referentes a estudios ambientales en medios acuáticos venezolanos

Tabla 6. Muestras referentes a estudios ambientales en medios acuáticos - Venezuela						
Zona de estudio	Muestra	Metales y concentraciones encontradas				Referencia
Golfo de Cariaco (Edo. Sucre)	Sedimentos superficiales	Elemento	Conc. mg/g.			Martínez G. (2002). ^[46]
		Cd	0,00-6,21			
		Zn	2,01-222,42			
		Cu	0,63-67,01			
		Cr	2,51-97,15			
		Ni	2,01-49,87			
		Pb	0,00-37,08			
Playa Güiria (Edo. Sucre) Río Chico y Boca de Paparo (Edo. Miranda)	Sedimentos superficiales	Elemento	Playa Güiria. Conc. µg/g	R. Chico y Bocca P. Conc µg/g	Acosta V. y colaboradores, (2002). ^[47]	
Cu		0,03;	> 18			
Cd		0,5	> 3			
Cr		ND	> 5			
Pb		ND	> 0,9			
Ni		ND	> 11			
Zonas adyacentes a la ciudad De Cumaná (Edo. Sucre)	Materia en suspensión	Elemento	Periodo lluvioso Conc. (µg/l)	P. de Transición Conc. (µg/l)	Periodo de Sequia Conc. (µg/l)	Mago P. Yulmaris E., (2009) ^[48]
		Cd	10,74	7,4	2,32	
		Cu	13,18	3,12	4,08	
		Cr	21,28	9,04	11,78	
		Fe	173,58	220,03	164,67	
		Mn	23,34	22,50	11,45	
		Ni	11,49	4,15	3,84	
		Zn.	33,17	22,73	26,77	
Golfo de Cariaco (Edo. Sucre)	Sedimentos superficiales	Elemento	Conc. (µg/g)			Fuentes M. V., y colaboradores, (2010). ^[49]
		Cd	< LD - 5,0			
		Pb	1,79 - 60,41			
		Cu	ND)- 42,18			
		Zn	25,13 - 104.57			
		Mn	66,31 - 80.29			
		Ni	3,29 - 24,58			
Playa Güiria (Edo. Sucre), Río Chico (Edo. Miranda), Boca de Paparo (Edo. Miranda)	Tejidos de Almejas (<i>Trivela mactroides</i>)	En Boca de paparo se encontraron las mayores concentraciones de: Mn (127,83±24,553) µg/g , Zn (380,20±74,512) µg/g y Cu (189,87±22,316) µg/g , Cr fue observado únicamente en organismos de de esta localidad, disminuyendo con la talla del organismo (mayor conc. 9,01±5,215) µg/g , el Pb se detecto únicamente en organismos de Río Chico aumentando con la talla (mayor conc. 1,80±0,447) µg/g. *				Acosta V., Lodeiros C. (2004). ^[51]
	Conchas	En Río Chico se encontraron mayores concentraciones de Mn (32,92±9,464) µg/g , en Boca de Paparo mayores concentraciones de Fe (50,67±23,384) µg/g y Cu (7,29±1,804) µg/g . El Zn fue presente la mayor concentración en Boca de Paparo y Río Chico. Las concentraciones de Cd fueron similares en las tres zonas. El Cr fue detectado en Río Chico (0,32±0,194) µg/g y Boca de paparo (1,11±1,034) µg/g . El Pb fue detectado solo en la región de Río Chico (0,070±0,34) µg/g. *				

Zona de estudio	Muestra	Metales y concentraciones encontradas				Referencia
Golfo de Paria y Golfo de Cariaco (Edo. Sucre) e Isla de Margarita (Edo. Nueva Esparta)	Camarones silvestres (<i>Litopenaeus Schmitt</i> , <i>Farfantepenaeus subtilis</i> , <i>F. notialis</i> , <i>F. brasiliensis</i>)	Orden decreciente de acumulación del contenido de metales en cefalotórax: $Zn^{+2} > Cu^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2}$, con excepción de <i>F. notialis</i> capturados en el Golfo de Paria donde el Pb no fue detectado $Zn^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2}$, mientras que para <i>F. brasiliensis</i> capturados en Margarita $Cd^{+2} > Pb^{+2} > Zn^{+2} > Cu^{+2}$. ** En el molusco: $Zn^{+2} > Cu^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2}$, excepto para <i>L. Schmitt</i> , <i>F. subtilis</i> procedentes del Golfo de Cariaco donde el Pb^{+2} supera al Cu^{+2} , $Zn^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2}$ **				Boada M., y colaboradores, (2007). ^[52]
Boca de Aroa (Edo. Falcón) Playa Chocolate (Edo. Miranda) El Hatillo (Edo. Anzoátegui)	Bivalvo (<i>Tivela mactroides</i>)	Elemento	B. de Aroa Conc. (µg/g)	P. Chocolate Conc. (µg/g)	El Hatillo Conc. (µg/g)	J.A. Alfonso y colaboradores, (2008). ^[53]
		Cd	3,67±0,13	3,67±0,13	4,39±0,28	
		Cr	2,51±0,16	2,51±0,16	3,67±0,17	
		Cu	26,32±1,32	26,32±1,32	26,20±1,35	
		Ni	11,63±0,28	11,63±0,28	13,26±0,33	
		V	1,31±0,09	1,31±0,0	1,21±0,07	
		Zn	78,13±9,7	78,13±9,7	87,89±6,8	
Los Pozones (Edo. Falcón) Isla Buche (Edo. Miranda) Isla Larga (Edo. Carabobo)	Bivalvo (<i>Crassostrea rhizophorae</i>)	Elemento	Los Pozones Conc. (µg/g)	Isla Buche Conc. (µg/g)	Isla Larga Conc. (µg/g)	
		Cd	3,68±0,16	2,5±0,6	1,0±0,1	
		Cr	2,69±0,11	2,4±0,5	1,7±0,3	
		Cu	24,70±2,32	38,00±4,73	40,00±4,67	
		Ni	11,75±0,37	1,70±0,38	1,51±0,09	
		V	4,03±0,14	-	-	
		Zn	80,62±6,08	-	-	
Isla Buche (Edo. Miranda) Pertigalete (Edo. Anzoátegui) Isla Larga (Edo. Carabobo)	Alga (<i>Thalassia testudinum</i>)	Elemento Det. En Raiz del Rizoma	Isla Buche Conc. (µg/g)	Pertigalete Conc. (µg/g)	Isla Larga Conc. (µg/g)	
		Cd	1,52±0,53	1,49±0,24	1,70±0,40	
		Cr	2,14±0,30	1,81±0,48	< LD	
		Cu	5,86±0,48	4,73±1,28	6,26±2,22	
		Ni	4,62±2,53	4,27±0,18	3,14±0,17	
		V	6,51±0,25	15,14±1,65	4,49±0,15 32,58±7,02	
		Zn	25,11±5,93	32,47±4,68		
		Elemento Det. En Hoja	Isla Buche Conc. (µg/g)	Pertigalete Conc. (µg/g)	Isla Larga Conc. (µg/g)	
		Cd	1,79±0,89	1,60±0,37	1,62±0,26	
		Cr	< LD	< LD	< LD	
		Cu	3,80±2,61	6,01±1,62	5,41±0,52 2,80±1,44	
		Ni	3,88±0,25	4,83±2,34	1,09±0,92 12,31±3,10	
		V	1,60±0,61	2,20±0,81		
		Zn	16,11±3,48	14,07±2,14		
Laguna de Unare (Edo. Anzoátegui)	Aguas y sedimentos	Elementos		Aguas. Conc. (µmol/L)	Sedimentos. Conc. (µg/g)	Márquez A., y colaboradores, (2008). ^[54]
		Fe		0,104 - 0,53	NR	
		Mn		0,004 - 0,06	516,37	
		Zn		0,002 - 0,028	127,49;	
		Cr		0,004 - 0,012	51,69	

Zona de estudio	Muestra	Metales y concentraciones encontradas	Referencias															
		<table><thead><tr><th>Elementos</th><th>Aguas. Conc. (µmol/L)</th><th>Sedimentos. Conc. (µg/g)</th></tr></thead><tbody><tr><td>Ni</td><td>ND - 0,011</td><td>52,41</td></tr><tr><td>Cd</td><td>ND - 0,001</td><td>1,51</td></tr><tr><td>Cu</td><td>NR</td><td>41,13</td></tr><tr><td>Pb</td><td>NR</td><td>29</td></tr></tbody></table>	Elementos	Aguas. Conc. (µmol/L)	Sedimentos. Conc. (µg/g)	Ni	ND - 0,011	52,41	Cd	ND - 0,001	1,51	Cu	NR	41,13	Pb	NR	29	Márquez A., y colaboradores, (2008) ^[54]
Elementos	Aguas. Conc. (µmol/L)	Sedimentos. Conc. (µg/g)																
Ni	ND - 0,011	52,41																
Cd	ND - 0,001	1,51																
Cu	NR	41,13																
Pb	NR	29																
	Tejido de peces (<i>Mujil curema</i> , <i>Mujil gaimardianus</i> , <i>Mujil liza</i> , <i>Elops saurus</i> , <i>Cathorops spixii</i> , <i>Centropomus undecimali</i>) Crustaceos (<i>Penaeus schmitti</i>)	Detección de metales tóxicos como Pb y Cd que superan 0,16 y 0,04 µg/g respectivamente, al igual que el Zn que supera los 17 µg/g en la mayoría de las especies. Las pruebas estadísticas indicaron discrepancias en las concentraciones de metales en los tejidos por los diferentes géneros y especies, al igual que los valores de los individuos de la misma especie (<i>Cathorops spixii</i>) que habitan dentro y fuera de la laguna.																

*Reporte de las Maximas concentraciones detectadas

** Las concentraciones se encontraron dentro de los límites permisibles.

antrópico, mientras que el Cu, Cr, Ni y Zn, mostraron un mayor porcentaje asociado a los componentes residuales o refractarios. Las concentraciones de metales totales encontradas en este estudio violan las normas nacionales establecidas para aguas destinadas al contacto humano, ya sea total o parcial, hecho que pone de manifiesto el peligro para la salud de las personas que se encuentran asentadas a las márgenes de la zona costera.

Fuentes M., Rojas de Astudillo, Díaz A., Martínez G., (2010) ^[49]. Determinaron la distribución de Cd, Cu, Pb, Mn, Ni y Zn en fracciones geoquímicas de sedimentos superficiales del Saco en el Golfo de Cariaco, estado Sucre, utilizando procedimiento de extracción secuencial modificada BCR. El análisis fue realizado mediante FAAS. El Cd fue identificado como el elemento más móvil, con las concentraciones más altas asociados a compuestos solubles, intercambiables y a carbonatos. Mientras que el Pb, Cu, Mn y Zn se encontraron mayormente asociados a la materia orgánica y fracciones de sulfuro. Asimismo se obtuvieron correlaciones significativas entre los metales pesados, lo que sugirió su origen común.

En Venezuela no solo se han realizado estudios de contaminación por medio de muestras de aguas y sedimentos, también se han realizado en tejidos de organismos acuáticos, tal como lo cita Salazar-Lugo R. en su trabajo de recopilación.^[50] Se presentan a continuación algunos estudios realizados en organismos acuáticos marinos:

Acosta V., Lodeiros C., (2004) ^[51]. Compararon las concentraciones de los metales pesados Mn, Fe, Zn, Cu, Cd, Cr y Pb, en tejidos de conchas de juveniles, medianos y adultos, de la almeja *Tivela mactroides*, procedentes de la costa venezolana. Las concentraciones de los metales pesados se encontraron relacionadas con el tamaño de la concha, estableciéndose diferencias significativas entre las diferentes poblaciones y las tallas evaluadas. Los

organismos pertenecientes a las poblaciones de Boca de Paparo y Río Chico presentaron las mayores concentraciones de metales tanto en tejidos como en sus conchas, en contraste con los niveles registrados en los tejidos de las poblaciones de Playa Güiria donde no se detectaron Pb ni Cr. Los altos niveles de concentraciones de los metales en las poblaciones de Boca de Paparo y Río Chico se asociaron a un origen antropogénico proveniente del Río Tuy. Las condiciones ambientales en Boca de Paparo pudieron facilitar en gran medida el proceso de bioacumulación de la mayoría de los metales pesados en los tejidos de los organismos. En la población de Güiria se determinaron valores correspondientes a intervalos de concentración de carácter natural. Estos resultados muestran que *T. mactroides* presentó una acumulación de metales relacionada con la perturbación ambiental de las localidades evaluadas, lo que su empleo la sugirió como indicador de metales pesados del litoral donde habitan.

Boada M., Moreno M., Gil H., Marcano J., Maza J. (2007) ^[52]. Evaluaron el contenido de Cu, Cd, Pb y Zn, en músculo y cefalotórax de camarones peneidos silvestres *Litopenaeus schmitti*, *Farfantepenaeus subtilis*, *F. notialis* y *F. brasiliensis*, del Golfo de Cariaco, Golfo de Paria (estado Sucre) e Isla de Margarita (estado Nueva Esparta), mediante FAAS, encontrando concentraciones dentro de los límites internacionales máximos permisibles para cada metal en camarones.

J.A. Alfonso, J. Azocar, J. LaBrecque, B. Garcia, D. Palacios, Z. Benzo., (2008) ^[53]. Determinaron mediante ICP-OES las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Ni, V y Zn en las partes blandas de *Tivela mactroides* y *Thalassia testudinum*, y las concentraciones de Cd, Cr, Cu y Ni en las partes blandas de *Crassostrea rhizophorae*, eprovenientes de Boca de Aroa, Playa Chocolate, El Hatillo, Los Pozones, Isla Buche, Isla Larga y Pertigalete. Los resultados indicaron que los organismos tenían diferentes niveles de bioacumulación de metales, y pueden ser utilizados como bioindicadores para el seguimiento de metales. Las

diferencias significativas entre localidades se encontraron para el Cd, Cr, Ni y V en *Tivela mactroides*; Cd y Cr en *Crassostrea rhizophorae*, y V en *Thalassia testudinum*.

Marquez A., Senior W., Fermin I., Castañeda J., Gonzalez A., (2008) ^[54]

Analizaron por FAAS el contenido de Fe, Mn, Cu, Cr, Ni, Zn, Cd y Pb en tejido muscular de peces y crustáceos de la laguna de Unare, Estado Anzoátegui, Venezuela, y en material suspendido del agua y en el sedimento de la laguna para detectar posibles impactos en el ecosistema. En las aguas encontraron niveles bajos, pero en los sedimentos hubo evidencias de intervención antropogénica. En los tejidos de los organismos detectaron la presencia de metales tóxicos Pb y Cd, y niveles elevados de Zn, estos niveles fueron mayores en el interior de la laguna, evidenciando fenómenos de bioacumulación. La investigación confirmó un progresivo deterioro ambiental de la laguna y de las especies ícticas de este sistema que son comercializadas por las poblaciones aledañas a la laguna, las cuales sustentan su economía en la explotación pesquera.

En este trabajo se estudió el contenido metálico en muestras de tejido de peces de la especie *Abudefduf saxatilis*, el cual es llamado comúnmente Sargento Mayor y es miembro de la familia Pomacentridae^{[55],[56]}. Esta familia es abundante en las aguas templadas y tropicales del mundo, registrando poblaciones en el océano Atlántico occidental, desde el norte en Canadá hasta Uruguay en América del Sur, es abundante en los arrecifes del Caribe, alrededor de las islas del Atlántico medio, Cabo Verde, y a lo largo de la costa tropical del oeste de África hasta Angola, a profundidades que van de 0 a 20m^[56] (ver Figura 1).

Esta especie, crece hasta una longitud máxima de aproximadamente 23 centímetros y pueden pesar hasta 0,2 kg. Los machos y las hembras alcanzan la madurez a los 10 y 8 cm, respectivamente. El Sargento Mayor se alimenta de una

amplia variedad inusual de algas bentónicas, pequeños crustáceos, anémonas coloniales, copépodos, tunicados pelágicos, larvas de invertebrados y pequeños peces ^[57]. En Venezuela, ha sido reportada como una especie frecuente y de elevada densidad de individuos para sus diferentes estadios, tanto para el área del Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga, como para distintas zonas costeras e insulares del país. ^[55]



Figura 1. Distribución de *Abudedefduf saxatilis* ^[56]

La zona de estudio elegida se muestra en la Figura 2, está constituida por El Parque Nacional Mochima, que se encuentra en la costa norte venezolana entre el Estado Anzoátegui y el Estado Sucre, y la Isla La Tortuga ubicada en el Mar Caribe y se encuentra a unos 85 km de la laguna de Unare en el Estado Anzoátegui, a 140 km de la Isla de Margarita y a 120 km del estado de Nueva Esparta.

En el Estado Anzoátegui, y específicamente en la costa entre la ciudades de Barcelona y Puerto la Cruz se encuentran importantes industrias petroleras, cementeras, puertos de elevada actividad (comercial, carga y descarga de crudo y derivados) y actividades de turismo marítimo, así como también un importante complejo urbano; mientras que la Isla la Tortuga es un Área Bajo Régimen de

Administración Especial (ABRAE) no sólo por las razas endémicas de aves que alberga, sino también por ser sitio de parada de especies migratorias de otras latitudes. En las últimas décadas se han establecido pequeñas rancherías relacionadas con las actividades turísticas. La Armada de Venezuela mantiene pequeños puestos y realiza la vigilancia de sus costas.

En este trabajo, se determinó el grado de exposición ambiental y el posible contraste en las concentraciones de metales entre el Parque Nacional Mochima y la Isla la Tortuga, obtenidas mediante el estudio en muestras de músculo de peces de la especie *Abudefduf saxatilis*.



Figura 2. Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga ^[57]

III. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Determinar el contenido de metales en muestras de tejido de *Abudefduf saxatilis* procedentes del Parque Nacional Mochima e Isla la Tortuga.

3.2. Objetivos específicos

Determinar la concentración de Fe, Zn, Pb, Cd, Cu, Cr, Ni y Hg en muestras de *Abudefduf saxatilis*.

Comparar las concentraciones de los metales obtenidas con valores máximos permitidos en tejidos de peces señalados en normas nacionales e internacionales.

Evaluar el efecto de la zona de captura sobre el contenido de metales en las muestras de *Abudefduf saxatilis*.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Equipos

La liofilización de peces se realizó empleando un equipo Marca LABCONCO, modelo FREEZONE 6, con capacidad para liofilizar 16 muestras simultáneamente, operando a una temperatura de -50°C y a una presión de 0,293 mbar.

La digestión de las muestras se realizó en un digestor de microondas marca CEM modelo MDS 2000, el cual cuenta con un controlador de presión y temperatura (máximo 200 psi y 200 °C), con una potencia de 630 watts. Se emplearon recipientes de teflón 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, Marca Perkin Elmer, Modelo SIMAA 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 detectar hasta seis elementos simultáneamente.
- Espectrofotómetro de Fluorescencia Atómica con vapor frío, Marca Analytikjena, Modelo Mercur. Este espectrómetro posee un automuestreador AS-52 y doble amalgama de oro, de empleo optativo.
- Espectrofotómetro de absorción atómica con llamas (FAAS) marca Perkin Elmer, modelo A Analyst 200, que consta de un monocromador de doble haz, una red master GBC Ebert-Fastie con longitud focal de 333mm, 1200 líneas/mm y un

detector fotomultiplicador Hamamatsu R446 con respuesta espectral en el intervalo de 185 nm a 999 nm. La introducción de muestra se realizó mediante un nebulizador de lecho de impacto.

4.2. Reactivos

Se emplearon estándares unielementales de 1000 mg L⁻¹, de Cu, Hg y Fe marca Fluka Chemical, de Ni, Pb y Zn marca Riedel de Haën y de Cd y Cr Marca Merck.

Los reactivos que se utilizaron para la digestión total de las muestras, así como para el tratamiento previo a su análisis por CV-AFS son los siguientes: clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) al 98% p/p Marca Scharlau, peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30%, ácido clorhídrico (HCl) AL 35% p/p Marca Riedel de Haën, ácido nítrico (HNO₃) al 65% p/p Marca Riedel de Haën, tetradestilados en un destilador de teflón, cloruro de estaño (SnCl₂.2H₂O) (Certificado T142-500, Hg ≤ 0.005 ppm) y bromuro de potasio (KBr) (Certificado P205-500, Hg ≤ 0.005 ppm) Marca Fisher Chemicals, bromato de potasio (KBrO₃), Marca Dowell.

4.3. Metodología

4.3.1. Muestreo

El muestreo fue realizado durante los meses de Agosto, Septiembre y Octubre del año 2010 empleando equipos de buceo autónomos. La recolección de las muestras fue realizada por la Lic. Ana T. Herrera R., en base a un diseño jerárquico empleando los criterios espaciales de Underwood (1997) ^[58]:

1. Regiones (separadas por centenares de Kilómetros)
2. Localidades en cada región (separadas por decenas de kilómetros)
3. Sitios en cada localidad (separados por centenares de metros)

Una vez capturados, se tomaron los datos biométricos de los peces y se disectaron para tomar las muestras de músculo, empleando para ello materiales de plástico. Las muestras de músculo se preservaron a -30 °C hasta su liofilización.

En la Tabla 7 se muestra en detalle el muestreo realizado y en las Figuras 3 y 4 se pueden apreciar los sitios de recolección de las muestras en cada región y localidad de muestreo.

Tabla 7. Muestreo

Región	Localidad	Sitio	Coordenadas	Mes	Nº de muestras
Mochima (1)	Oeste (1)	1	10°14'59.0"N ; 64°45'38.0"V	Agosto	10
		2	10°16'07.08"N ; 64°45'00.6"	Agosto	10
		3	10°16'58.7"N ; 64°40'12.3"V	Agosto	7
	Este (2)	4	10°22'24.1"N ; 64°24'15.8"V	Octubre	6
		5	10°22'32.6"N ; 64°26'51.6"V	Octubre	10
		6	10°23'39.1"N ; 64°26'51.6"V	Octubre	11
Tortuga (2)	Este (3)	7	10°57'04.5"N ; 65°13'00.8"V	Agosto	2
				Septiembre	8
		8	10°55'11.2"N ; 65°12'57.0"V	Agosto	4
				Septiembre	4
		9	10°54'27.3"N ; 65°11'52.9"V	Agosto	4
				Septiembre	5
	Sur (4)	10	10°53'37.9"N ; 65°18'50.7"V	Agosto	11
				Septiembre	5
		11	10°54'26.6"N ; 65°21'40.1"V	Agosto	6
		12	10°54'55.2"N ; 65°22'19.1"V	Septiembre	4



Figura 3. Sitios de muestreo en el Parque Nacional Mochima ^[57]



Figura 4. Sitios de muestreo en Isla La Tortuga ^[57]

4.3.2. Tratamiento de las muestras para su análisis químico

Para la liofilización, las muestras congeladas de tejido se cortaron en trozos pequeños y colocaron en los recipientes de liofilización, donde se congelaron con nitrógeno líquido, y posteriormente se liofilizaron dejándose en vacío por 24 horas a -50°C y aproximadamente 0,293 mbar. Posteriormente, se pulverizaron y almacenaron en bolsas plásticas rotuladas dentro de un desecador hasta su posterior disolución.

El procedimiento de digestión total que se utilizó se muestra en la Figura 5 y es una modificación del empleado por Aru, R ^[59] y el programa aplicado al digestor de microondas se muestra en la Tabla 8.

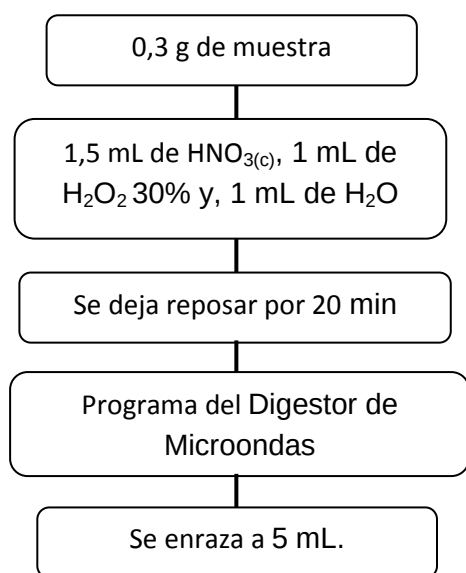


Figura 5. Esquema del tratamiento de digestión total de las muestras de peces

Tabla 8. Programa de digestión empleado en el digestor de microondas ^[60]

Parámetros	
Potencia (%)	60
Presión (PSI)	40
Tiempo (min)	10
TAP* (min)	10
Fan Speed, %	100

* TAP: tiempo que permanece la muestra a la presión indicada.

4.3.3. Análisis químico de las muestras

Las muestras, una vez en solución, se analizaron para determinar el contenido de Cd, Cr, Cu, Ni y Pb mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (ET AAS), Zn y Fe mediante espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) y Hg mediante la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con generación de vapor frío (CV-AFS).

4.3.3.1. Análisis multielemental de Cd, Cu, Ni, Cr y Pb mediante ET AAS

La determinación de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb mediante ETAAS se realizó bajo el modo multielemental aplicando la metodología optimizada por Aru, R ^[59] y Azualde, Z ^[61] donde se empleó como modificador químico 5 µg de Pd + 3 µg de Mg(NO₃)₂. El volumen de inyección es de 20 µL. En la Tabla 9 se muestra el programa general de calentamiento previamente optimizado

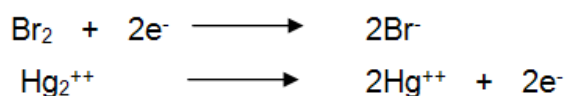
Tabla 9. Programa empleado en la determinación simultanea mediante ET AAS

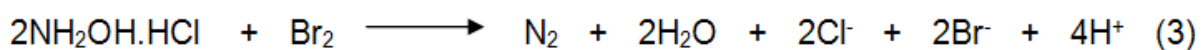
Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (seg)	Tiempo de permanencia (seg)	Flujo de Ar (mL min ⁻¹)
Secado I	110	1	20	250
Secado II	130	5	10	250
Calcinado	550	10	20	250
Enfriamiento	30	1	2	250
Atomización	2300	0	6	--
Limpieza	2450	1	3	250

* Tiempos de lectura: 2, 5,5, 3,5, 5, y 3 s para Cd, Cu, Cr, Ni y Pb, respectivamente.

4.3.3.2. Análisis de Hg mediante CV-AFS

El análisis de Hg mediante CV-AFS contempló dos etapas: la etapa de oxidación y la de generación del vapor frio. La etapa de oxidación consistió en un tratamiento químico de la muestra, antes de ser introducida en el equipo de CV-AF, para llevar todas las formas químicas de Hg a la especie Hg^{++} . Esto se realiza empleando Br_2 como agente oxidante que se genera mediante la mezcla KBr y KBrO_3 (Ec. 2). El exceso de oxidante se elimina con clorhidrato de hidroxilamina (Ec. 3)





La mezcla (KBr 1,2% p/v+KBrO₃ 0,3% p/v) se preparó a partir de 0,278 g de KBrO₃ y 1,190 g de KBr en 50 mL de agua. El clorhidrato de hidroxilamina se preparó al 10 % p/v (0.5 g de NH₂OH.HCl en 5 mL de agua). En la Figura 6 se muestra el procedimiento empleado en el tratamiento de la muestra para la determinación Hg total.

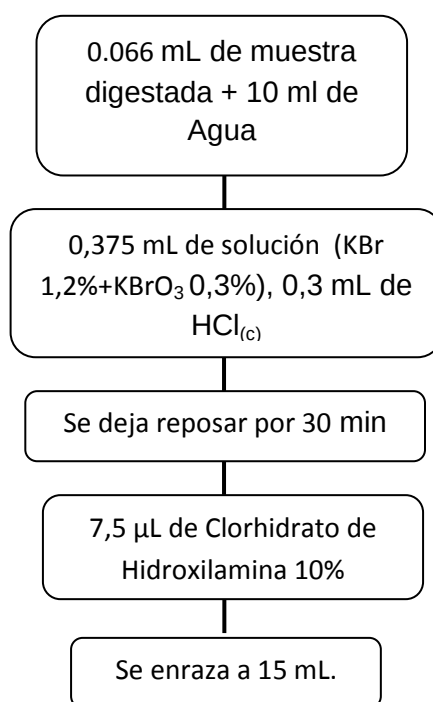


Figura 6. Esquema del tratamiento de la muestra para la determinación de Hg

Las condiciones operacionales empleadas en CV-AFS se encuentran resumidas en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones de operación del CV-AFS*

Flujo de Argón	5 (L h ⁻¹)
Carga (loop) de muestra	1000 (μL)
Reductor	SnCl ₂ (6% p/v)
Solución de transporte	HCl (1,8% v/v)

* Condiciones optimizadas por M. Palma^[62]

4.3.3.3. Análisis de Fe y Zn mediante FAAS

El contenido metálico de Fe y Zn se determinó mediante FAAS, usando la mezcla acetileno-aire. Los intervalos de concentración de los patrones utilizados para la determinación de los elementos se encuentran presentados en la Tabla 11 junto con la longitud de onda característica de cada elemento.

Tabla 11. Intervalos de concentración en μg L⁻¹ de los elementos empleados en el análisis de las muestras

Elemento	Intervalo de Concentración	Longitud de onda (nm)
Pb	3,0 – 12,0	283,3
Cd	0,375 – 1,5	228,8
Ni	3,0 – 12,0	232,0
Cr	1,25 – 5,0	324,8
Cu	10,0 – 40,0	357,9
Hg	0,025 – 0,1	253,7
Zn*	0,1–1,25	213,9
Fe*	0,1–1,0	248,3

*Concentraciones en mg L⁻¹

4.4. Lugar de trabajo

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

V. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

5.1. Validación de las metodologías de análisis

La validación de las metodologías para la determinación de cada elemento fue realizada empleando una muestra estándar de referencia de tejido de ostras (NIST-1566b), la cual se trató y analizó de manera análoga que las muestras analizadas. En la Tabla 12 se muestran los resultados para cada uno de los elementos obtenidos. Los valores del estadístico t de Student muestran que no hay diferencias significativas entre los valores obtenidos y los certificados, para un 95% de confianza, excepto para Fe y Zn.

Tabla 12. Validación de las metodologías de análisis

Material certificado NIST - 1566b. Tejido de Ostras.			n	t	t _c (P≤0,05)
Elemento	Concentraciones Obtenidas (mg Kg ⁻¹)	Concentraciones certificadas (mg Kg ⁻¹)			
Cd	2,6 ± 0,1	2,48 ± 0,08	4	1,87	2,45
Cr	0,30 ± 0,02	NR	4	-	-
Cu	70 ± 4	71,6 ± 1,6	4	0,74	2,78
Fe	178 ± 6	205,8 ± 6,8	6	6,82	2,31
Hg	0,036 ± 0,0006	0,0371 ± 0,0013	3	1,34	2,57
Ni	1,04 ± 0,08	1,04 ± 0,09	4	-	-
Pb	0,32 ± 0,01	0,308 ± 0,009	3	1,67	2,57
Zn	12 ± 2	1424 ± 46	6	77,5	2,31

CV= 1,7-7,7 para todos los elementos, excepto para Fe y Zn.

Debido a que las metodologías de análisis no pudieron ser validadas para la determinación de Fe y Zn, estos elementos fueron excluidos de las tablas de resultados.

5.2. Figuras de mérito obtenidas en las diferentes metodologías de análisis

En la Tabla 13 se muestran los límites de detección obtenidos para cada uno de los elementos analizados y las masas características, comparados con los valores reportados.

Tabla 13. Límites de detección LOD, masas características m_o y porcentaje de recuperación.

Elemento	m_o Obtenida (pg)	m_o Reportada (pg)* [60]	LOD Obtenido ($\mu\text{g g}^{-1}$)	%Ri
Cd	2,5	1,8*	0,001	111
Cu	9,4	20*	0,007	106
Cr	20,5	7*	0,012	103
Ni	32,4	20	0,033	93
Pb	60,4	60*	0,042	114
Hg	-	-	0,0001	108

m_o : masa característica, masa de analito equivalente a una señal de absorbancia de 0,0044 ua.

LOD: Límite de detección ($3s_{dv}/m$ donde m = pendiente de la curva de calibración)

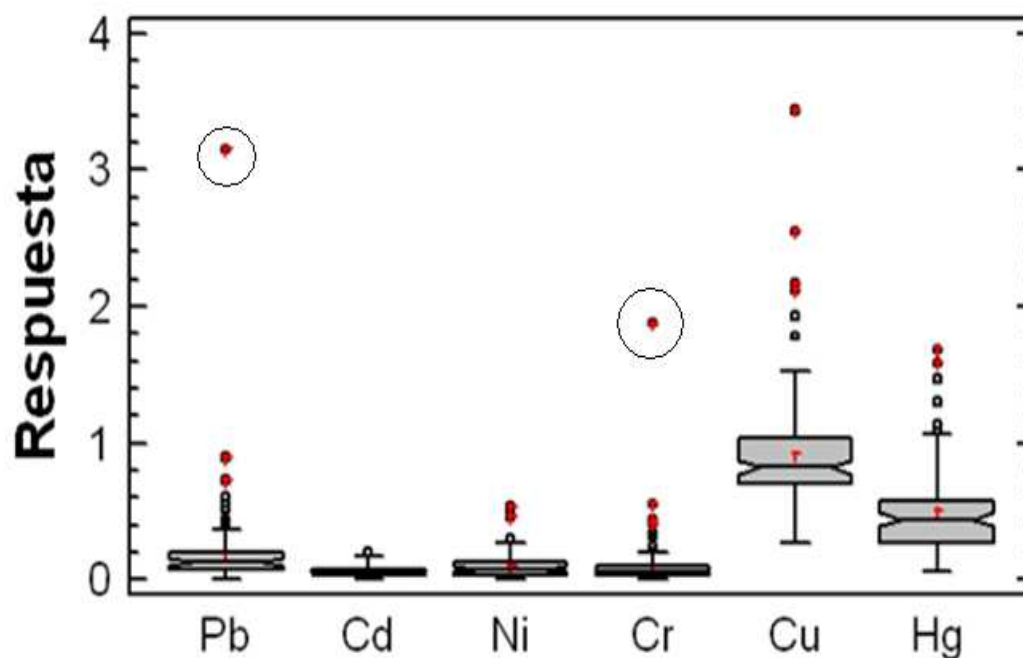
*Masa característica para análisis multielemental [63]

5.3. Concentraciones promedio de metales en el tejido muscular de los peces

Las concentraciones de los metales obtenidas en cada muestra de músculo de peces analizada se muestran en el Apéndice 2 y 3. En la Tabla 14 se muestran las concentraciones promedio obtenidas para toda la población de muestras analizadas, excluyendo algunos valores anómalos de Cr y Pb (un valor para cada elemento) que se observaron en la población (Figura 7) y que fueron descartados por medio de la prueba Q al 95% de confianza.

Tabla 14. Concentraciones promedio de los metales en las muestras analizadas

Elemento	Concentración (mg Kg ⁻¹)	CV (%)
Pb	0,2 ± 0,2	91,13
Cd	0,06 ± 0,04	70,37
Ni	0,10 ± 0,09	88,27
Cr	0,09 ± 0,09	108,33
Cu	0,9 ± 0,4	47,02
Hg	0,5 ± 0,3	64,64

Figura 7. Gráfico de caja de bigotes de los elementos
(Resposta= Concentración mg Kg⁻¹)

Tal como se observa en la Tabla 14, las concentraciones de los elementos en los tejidos sigue el orden Cu>Hg>Pb>Ni>Cr>Cd. La mayor concentración de Cu se debe a que éste metal es esencial y está asociado a una variedad de funciones

biológicas. Para el Hg, Pb, Ni, Cr y Cd que son elementos no esenciales y tóxicos, su concentración en los tejidos es mucho más baja ^[9]

En la Tabla 15 se citan algunos de los más recientes trabajos encontrados a nivel nacional e internacional. Entre estos trabajos, se presentan los de M. Palma ^[62], K. Ziegler ^[64], M. Álvarez y col ^[65], y el de Márquez y col ^[54], quienes trabajaron en sistemas venezolanos de agua dulce y salobre, respectivamente, y obtuvieron resultados comparables a los obtenidos en la presente investigación. Sin embargo, las concentraciones de metales encontradas en tejidos de peces marinos en otros países superan, en general, los valores obtenidos en el presente trabajo.

.

Tabla 15. Concentraciones de metales en peces reportados en trabajos nacionales e internacionales.

Lugar	Especie	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Cita
Mochima e Isla la Tortuga	<i>Abudefduf saxatilis</i>	0,06±0,04	0,09±0,09	0,9±0,4	0,5±0,3	0,10±0,09	0,2±0,2	Presente Trabajo
Lago de Valencia	<i>Tilapia (O. mossambicus)</i>	0,030±0,006	0,20±0,06	0,6±0,1	0,3±0,2	0,19±0,08	1,2 ±0,2	M. Palma (2009) ^[62]
	<i>Guabina (H. malabaricus)</i>	0,010±0,004	0,18±0,09	0,92±0,01	0,32±0,07	0,6±0,2	1,4±0,3	
Lago de Valencia,	<i>Tilapia y Guabina</i>	<LD-0,05	0,1-0,2	0,04-0,8	<LD-0,02	0,07-0,20	<LD-0,2	K. Ziegler (2010) ^[64]
Embalse de Zuata	<i>Tilapia (O. mossambicus)</i>	0,003±0,004	0,12±0,06	0,7±0,1	0,04±0,03	0,06±0,05	<0,01±0,1	M. Álvarez y col.(2012) ^[65]
Laguna de Unare	<i>Cathorops spixii</i>	0,090±0,001	0,08±0,02	2,68±0,24		0,14±0,06	0,22±0,02	Márquez y col. (2008) ^[54]
	<i>C. Undecimalis</i>	0,072±0,002	ND	0,62±0,06		1,94±0,09	ND	
	<i>E. Saurus</i>	0,880±0,001	0,15±0,02	1,07±0,39		0,81±0,06	0,16±0,03	
	<i>M. Curema</i>	0,040±0,001	0,07±0,0,03	1,58±0,48		ND	0,28±0,03	
	<i>M. Gaimardianus</i>	0,056±0,001	0,26±0,02	2,83±0,35		0,27±0,05	0,12±0,02	
	<i>M. Liza</i>	0,052±0,001	0,07±0,03	1,30±0,47		ND	0,22±0,03	
Laguna de Tampamacho, Mexico	<i>F. Aztecus</i>	1,36	1,522	14,48			<LD	Mendoza F. (2010) ^[66]
Golfo de Aqaba, Mar Rojo	<i>A. Saxatilis</i>	0,6/0,5	10,3/5,0	1,9/2,0		3,9/3,5	5,6/6,5	Ahmad H. Abu H. (2008) ^[39]
	<i>E. Austricus</i>	0,6/0,5/1,7	2,9/1,0/5,0	1,0/1,7/1,7		1,2/1,5/5,0	4,1/1,5/8,3	
	<i>C. Fasciatus</i>	0,5	5	1		4	4	
	<i>E. Fasciatus</i>	0,9-2,0	4,6-9,0	0,9-1,0		1,0-4,6	3,8-5,6	
	<i>F. Petimba</i>	2	2	1		2,5	3,5	
	<i>Kyphosus sp</i>	0,5	2,3	0,8		1	4	
	<i>Mugil sp</i>	0,5	1,5	1		2	3	
	<i>M. Auriflamma</i>	0,5/0,8	2,5/3,5	1,5/1,0		3,0/2,5	6,5/2,5	
	<i>P. Cyclostomus</i>	0,5	1,5	1		2	2,5	
Mar Mediterraneo, Turquía	<i>Sparus Saurus</i>	0,37±0,11	1,24±0,46	2,84±0,43			5,54±0,74	M. Canli y col. (2003) ^[34]
	<i>A. Hepsetus</i>	0,37±0,008	2,21±1,09	4,00±0,56			6,12±1,25	
	<i>Mugil Cephalus</i>	0,66±0,08	1,56±0,30	4,41±1,67			5,32±2,33	
	<i>T. Cuavulus</i>	0,79±0,17	2,42±0,47	2,19±0,83			4,27±1,03	
	<i>Sardina Pilchardus</i>	0,55±0,08	2,22±0,54	4,17±0,58			5,57±1,03	
	<i>Scomb. Saurus</i>	0,45±0,06	1,70±0,42	2,34±0,45			2,98±0,03	
Lago Taihu, China	<i>C. Carpius</i>	0,021±0,008	ND	ND			0,177±0,030	ChiQiao-Quao (2007) ^[37]
	<i>C. Auratus</i>	0,013±0,008	0,387±0,109	1,890±0,301			0,287±0,010	
	<i>H. Molitrix</i>	0,003±0,001	ND	0,331±0,072			0,179±0,046	
	<i>A. Nobilis</i>	0,004±0,001	ND	0,228±0,088			0,177±0,031	

Concentración en mg Kg⁻¹

En otro estudio realizado por Márquez y colaboradores ^[67] en la Laguna de Castellero, en el cual utilizaron especies como Curvinata, Caribe, Bagre Rayado y Guaraguara las concentraciones de Pb encontradas están entre 0,34 y 0,47 mg Kg⁻¹, valores que se encuentran entre el intervalo de concentración obtenido (<LD - 0,89 mg Kg⁻¹).

En el trabajo de recopilación realizado por Salazar-Lugo ^[50] se consiguió concentraciones de los metales Cd, Pb y Hg obtenidas por varios autores en distintas costas del país. Marcano y Troconis (2001) en las costas de Pto. Fijo encontraron concentraciones de mercurio parecidas a las encontradas en este trabajo (0,066 - 1,682 mg Kg⁻¹), ya que en Curvinata la concentración fue de 1,25±0,03; en Robalito de 1,09 ± 0,07; en Trucha de mar de 0,99 ± 0,08; en Corocoro de 0,65 ± 0,11 y en Lamporosa de 1,38 ± 0,24 mg Kg⁻¹. Asimismo, Marcano y Troconis encontraron concentraciones de Cd de 0,056 mg Kg⁻¹ y Pb de 0,12 mg Kg⁻¹ en las costas de Cumaná, siendo al igual comparables con las reportadas en este estudio.

Los reportes de metales pesados determinados por Ahmad H y Abu H. ^[39] (2008) en el golfo de Aqaba, en peces de la especie *Abudefduf saxatilis* muestran valores de Cd, Cu, Cr, Ni, y Pb superiores, hasta de un orden de magnitud, que las encontradas en este trabajo

En Venezuela también se han realizado trabajos usando como objeto de estudio organismos como moluscos y crustáceos. Los resultados obtenidos en costas de los estados Anzoátegui y Sucre, citados por Salazar-Lugo ^[50] se muestran en la Tabla 16. Las concentraciones obtenidas en estas especies son, en general, superiores a las obtenidas en el presente trabajo, excepto para el Hg. En general se piensa que los bivalvos y crustáceos son organismos preconcentradores.

Para la especie *Tivela mactroidea*, J. LaBrecque y colaboradores ^[68] (2004) determinaron concentraciones de distintos metales (Cu 11,0-15,2; Cr (1-6,2; Ni 6,0-30,7; Cd (1,0-3,3 y Pb (1,5-4,9)) para ejemplares de las costas del Estado Miranda, y J. Alfonso y colaboradores ^[53] (2005) obtuvieron concentraciones en el mismo orden de magnitud en ejemplares de la misma especie de las costas de La Cerca, El Hatillo, Higuerote, Carenero, Boca de Aroa y Tucacas. Las concentraciones obtenidas en ambos trabajos son superiores que las obtenidas en este trabajo de investigación.

Tabla 16. Concentraciones de metales en organismos acuáticos reportadas a nivel nacional (revisión de Salazar ^[50]).

Lugar	Especie	Cd	Pb	Hg	Cita
Puerto La Cruz	Bivalvo (<i>L. Plei</i>)	0,13	6,87		Segura (2006)
Puerto La Cruz	Pepitona (<i>A. Zebra</i>)	0,33	5,78		
Playa Caicara	Guacuco (<i>T. Matrides</i>)	0,59-0,88	2,98-4,12		Rivero (2006)
Estado Anzoátegui	Camarón (<i>P. Brasiliensis</i>)	0,08-3,67	0,003-2,03		Segura (2006)
Estado Anzoátegui	Calamar (<i>L. Plei</i>)	0,0-0,13	1,82-6,87		
Guaca-Guataparare	Mejillón (<i>P. Viridis</i>)	0,02-0,09	1,86-3,52		Arias de Díaz y García (2001)
Estado Sucre		2,5-5,7		0,022	
Chacopata		0,03		0,433	Rojas de Astudillo, et. al., (2002)
Rio Caribe		0,03		0,02	
Golfo de Cariaco	Mejillón Marrón (<i>P. Perna</i>)	4,60-2,61	9,76-5,39		Castillo et. al., (2005)

Concentración en mg Kg⁻¹

A continuación se muestran comparaciones de las concentraciones obtenidas con las reportadas por normativas de control de calidad, tanto nacionales como internacionales.

Tabla 17. Intervalos de concentración obtenidos y valores máximos permitidos por normativas nacionales e internacionales.

Elemento	Intervalo Obtenido	Concentraciones máximas permitidas		
		COVENIN 1087 ^[43] y 1766 ^[44]		Codex Alimentarius ^[45]
		Sardina	Atún	
Cd	0,004 - 0,192	0,5	0,1	0,1
Cr	<LOD - 0,057	NR	NR	NR
Cu	0,283 - 3,446	10	10	NR
Hg	0,066 - 1,682	0,1	0,5	0,5
Ni	<LOD - 0,54	NR	NR	NR
Pb	<LOD - 0,89	2	2	0,3

Concentraciones en mg kg⁻¹

Las concentraciones obtenidas de Cu en las muestras se encuentran dentro de los valores máximos permitidos por las normativas nacionales COVENIN ^[43] ^[44]. Para Cd tenemos que un 19% del total de muestras superan las concentraciones máximas permitidas por la norma nacional COVENIN 1766 ^[44] y la norma internacional Codex Alimentarius^[45]. En el caso del Pb se encontró que un 13 % de la población de muestras presentó una concentración que supera los valores establecidos por el Codex alimentarius ^[45] y para el Hg tenemos que un 99% de las muestras supera el valor establecido por la norma COVENIN 1087 ^[43] y un 43% de las muestras superan los valores establecidos por COVENIN 1766 ^[44] y Codex Alimentarius^[45]. Por lo que, de acuerdo al contenido de estos metales, el consumo de estos peces representa un riesgo para la salud.

5.4. Estudios de agrupamiento

Adicionalmente se realizaron análisis de agrupamiento, los cuales permiten determinar la forma en que se asocian los metales y otras variables, y ayuda a establecer posibles formas de introducción y orígenes de los metales al sistema. Para ello se utilizaron las variables Región, Longitud y Peso, y las concentraciones de los metales, excluyendo las variables Localidad y Sitio ya que estas están interrelacionadas con la Región.

5.4.1. Análisis de “Cluster”

El análisis preliminar de agrupamiento o “Cluster” realizado determinó el dendograma mostrado en la Figura 8. En éste se observa que los elementos Cd, Ni, Cr y Cu se encuentran agrupados con la variable Región, las variables Peso y Longitud se encuentran agrupadas entre si y los elementos Pb y el Hg no se encuentran agrupados.

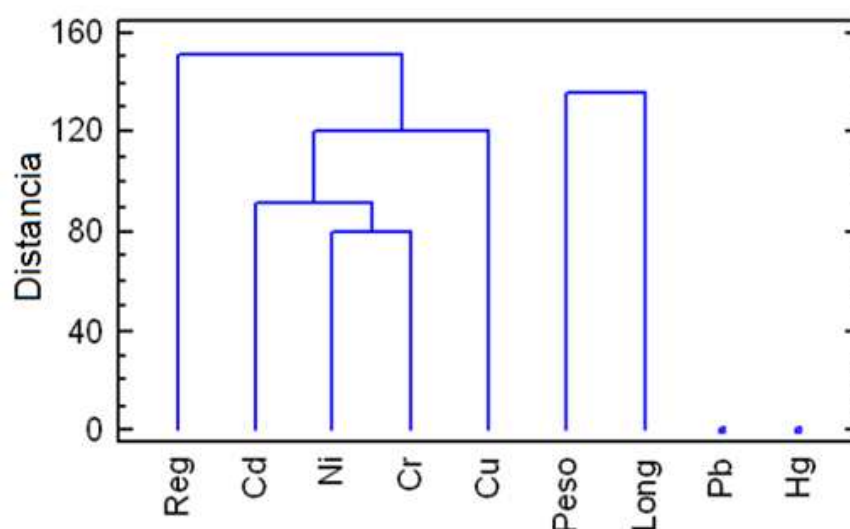


Figura 8. Dendograma. Método del vecino más cercano Euclidiano cuadrado.

5.4.2. Análisis de correlaciones múltiples

Se realizó un análisis de correlaciones múltiples empleando el coeficiente de Spearman como estadístico. Este estadístico realiza el análisis en base a los intervalos de magnitud de las variables y es menos sensible a los datos anómalos. De acuerdo a este análisis se obtuvieron correlaciones significativas ($P \leq 0,05$) entre los elementos y las variables como se muestra en la Figura 9. En el Apéndice 4 se muestran los valores del coeficiente de Spearman y el valor P correspondiente.

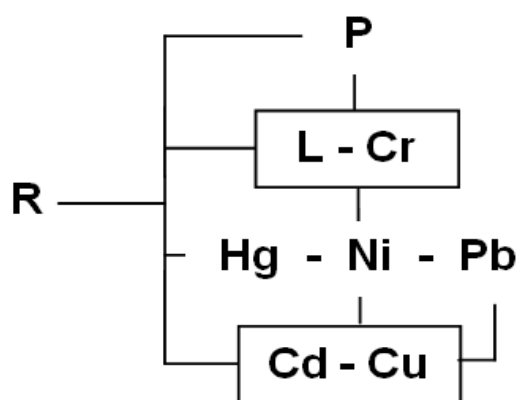


Figura 9. Correlaciones significativas obtenidas en la data. (R=Región, L=Longitud y P=Peso)

Se encontraron correlaciones positivas entre las variables longitud-peso y los elementos Ni-Pb, Ni-Cd, Ni-Cr, Ni-Cu, Cd-Cr, Cd-Cu, Pb-Cu. Estas se muestran en los Gráficos 1 y 3 (a-f).

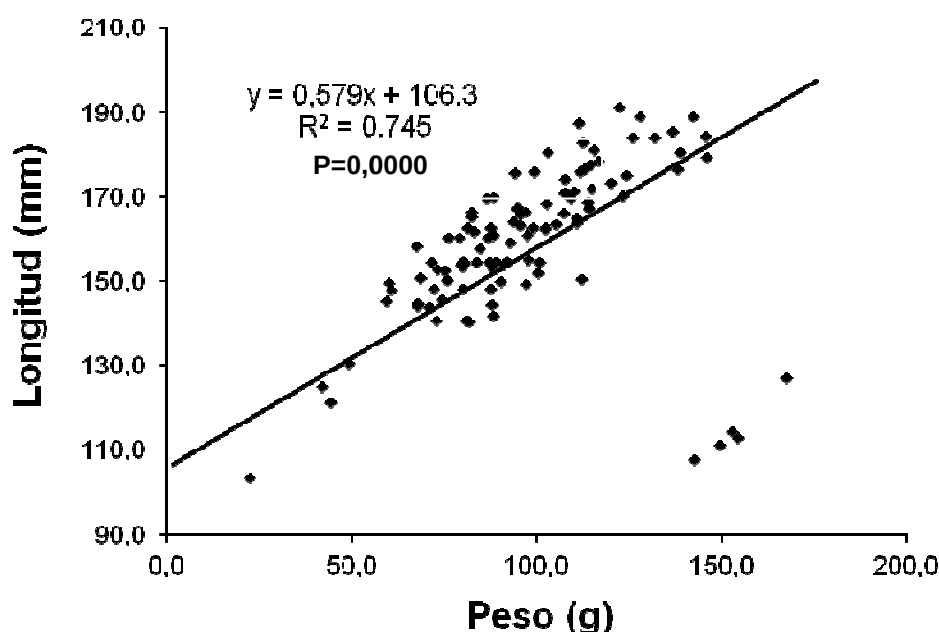


Gráfico 1. Correlación Longitud – Peso.

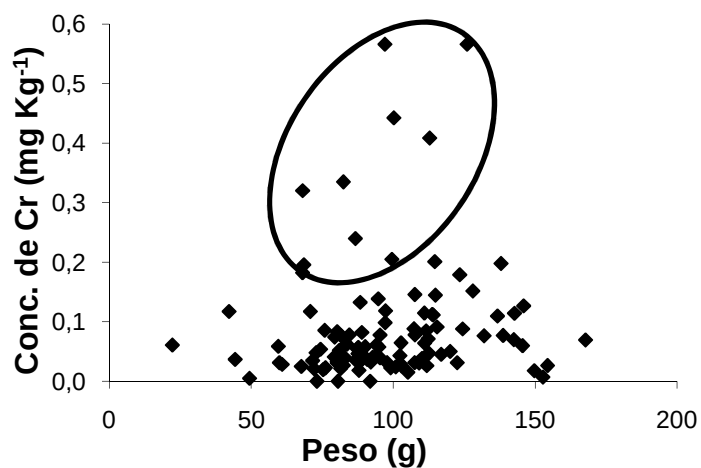
En el Gráfico 1 se muestran las variables Peso y Longitud correlacionadas, tal como se describe para la mayoría de los seres vivos ^[69], observándose asimismo una serie de datos que se separan de la correlación y que corresponden al Sitio 9.

Heath (1987) ^[70], mencionó que la exposición prolongada de los organismos a concentraciones determinadas de metales ha mostrado cómo su absorción afecta ciertos genotipos, alterando consecuentemente los diferentes genes, sobre todo cuando esta exposición se realiza en etapas tempranas de vida. También explica que algunos metales como el Hg son más eficientes que otros a la hora de alterar el desarrollo de los peces. Esto podría estar causando las diferencias de estos peces con respecto al resto de la población.

Los parámetros longitud y peso a su vez pueden guardar relación con concentraciones de los metales que contienen. En el caso de metales tóxicos esto es indicativo del proceso de bioacumulación ^[71].

En este trabajo se encontraron correlaciones significativas entre la concentración de Cr con el Peso y la Longitud de los peces analizados. Estas correlaciones, (Gráfico 2 (a y b)) se observan solo unos pocos ejemplares de los Sitios 2 y 11, los cuales muestran indicios de bioacumulación. Para el resto de los ejemplares analizados, la concentración de Cr es menor de 0,20 mg Kg⁻¹.

(a)



(b)

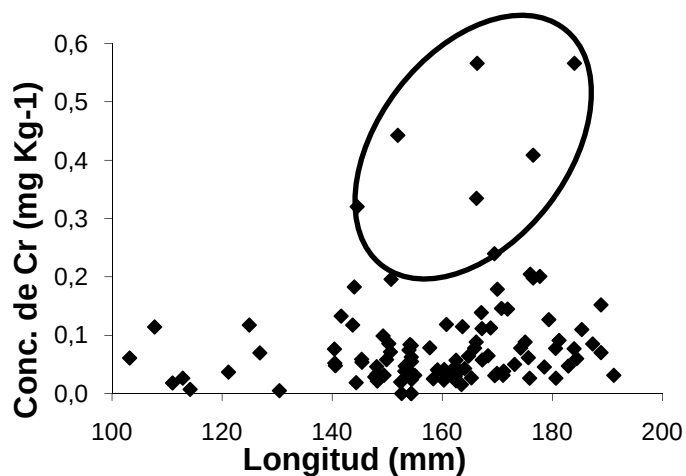


Gráfico 2(a). Correlación Cr-Peso. Gráfico 2(b). Correlación Cr-Longitud.

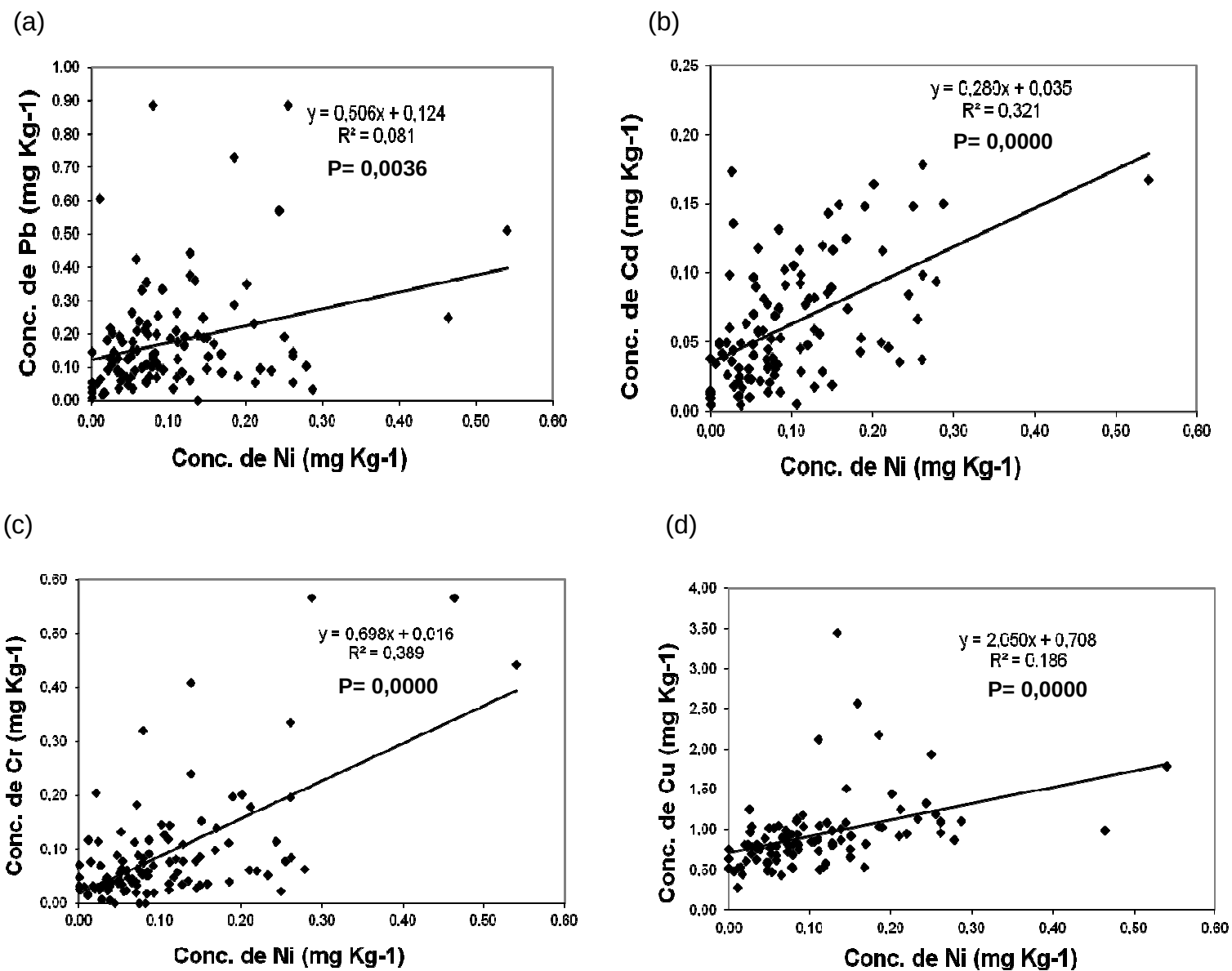


Gráfico 3(a) Correlación Pb-Ni. Gráfico 3(b). Correlación Cd-Ni. Gráfico 3(c). Correlación Cr-Ni. Gráfico 3(d). Correlación Cu-Ni.

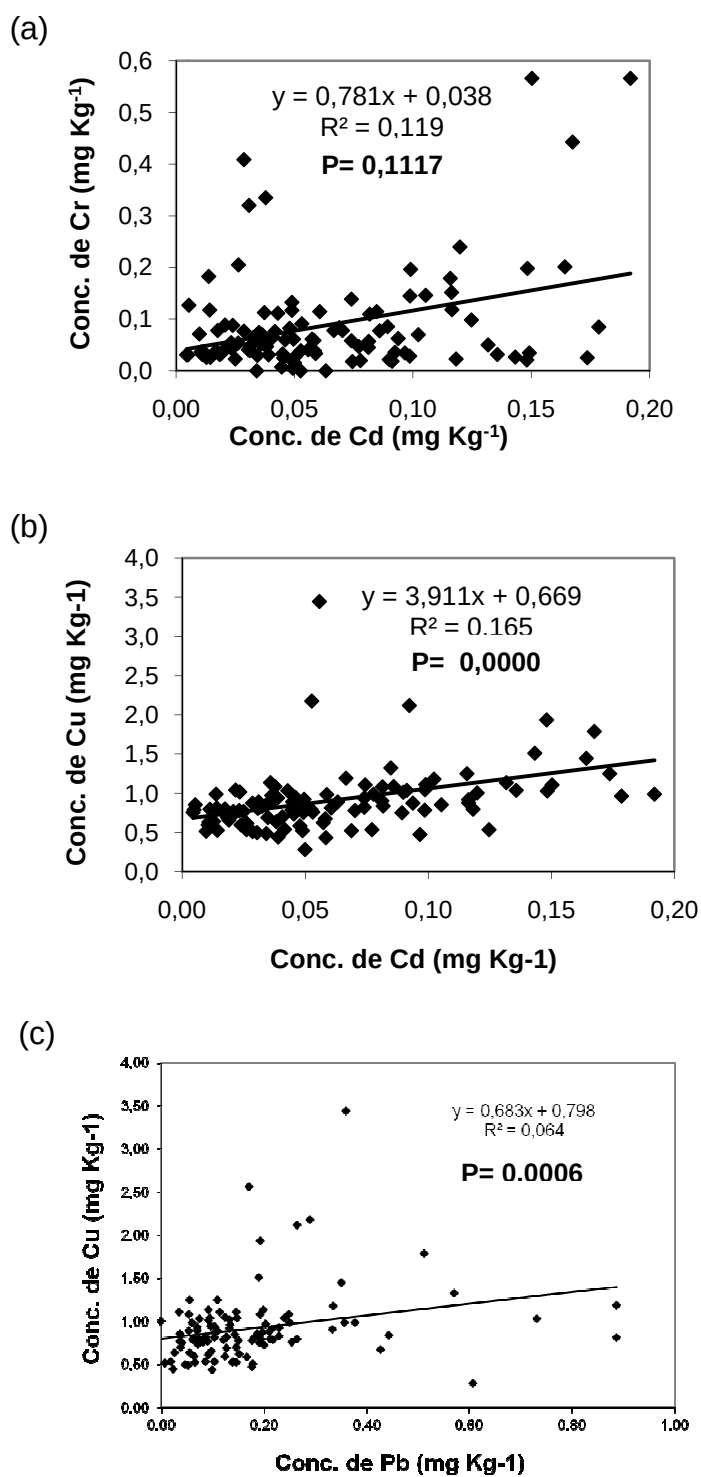


Gráfico 4 (a). Correlación Cr-Cd. Gráfico 4 (b). Correlación Cu-Cd. Gráfico 4 (c). Correlación Cu-Pb.

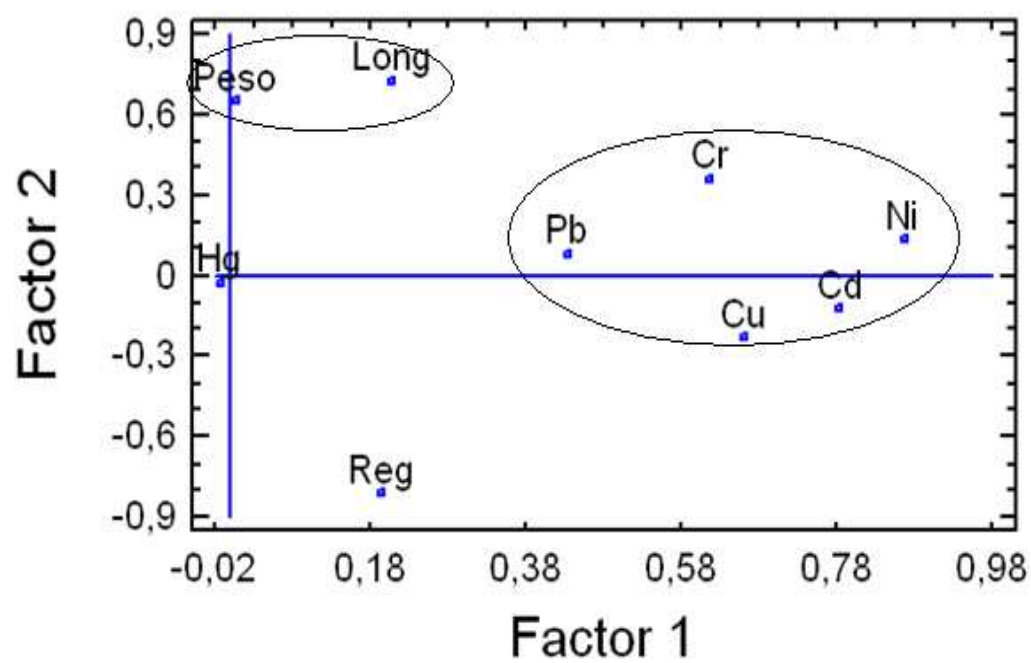
Las correlaciones inter-elementales significativas obtenidas entre los elementos Ni con el Pb, Cd, Cr y Cu indicarían su introducción simultáneamente en el organismo de los peces (Gráficos 3). Asimismo, las correspondientes entre el Cd con el Cu y con el Cr (Grafico 4).

5.4.3. Análisis de Componentes Principales (PCA)

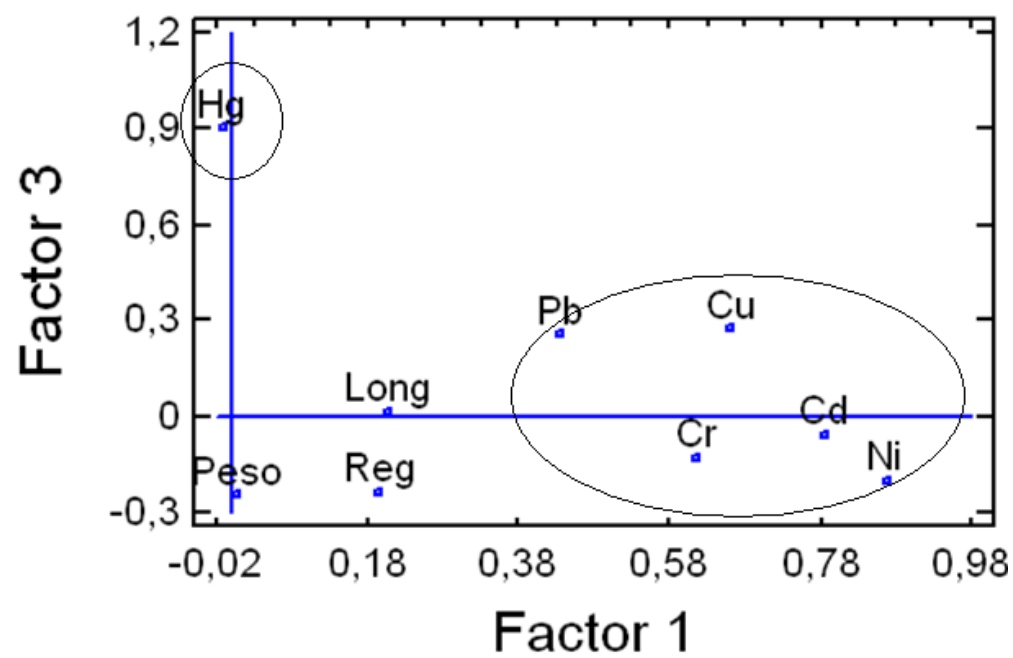
Este análisis factorial encontró tres componentes principales que explican el 60,4% de la varianza de la data. En los Gráficos biplot de los componentes (Gráfico 5 (a y b)) se observa que el Factor 1 (27,6%), que explica la asociación entre los elementos Ni, Cd, Cu, Cr y Pb, pudiera relacionarse con actividades antrópicas que aporten este grupo de elementos; el Factor 2 (20,2%) se relacionaría con la fisiología natural de la especie analizada, ya que explica la relación entre las variables Longitud y Peso y el Factor 3 (12,5%), que explica la variabilidad del Hg, y en menor medida la de Pb y Cu, pudiera relacionarse con una actividad antrópica diferente de la explica el Factor 1.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el estudio de correlaciones múltiples y análisis de Cluster, en el sentido de que muestran un origen común para los elementos Ni, Cr, Cu, Pb y Cd, y otro para el de Hg, Pb y Cu.

(a)



(b)



Gráficos 5 (a) y (b). Análisis de componentes principales.

5.5. Estudios de contraste - ANOVA una vía

5.5.1. Influencia de la Región, Localidad y Sitio de muestreo sobre la concentración de los metales en los peces.

Este estudio se realizó aplicando un análisis de ANOVA de una vía ($P \leq 0,05$). Esta prueba compara la diferencia entre los valores medios de las concentraciones de cada elemento en cada Región, Localidad y Sitio de muestreo y requiere que la población de datos se distribuya normalmente, además de que las varianzas sean homogéneas.

Los promedios de las concentraciones de los metales para cada Región, Localidad y Sitio se muestran en el Apéndice 5 y los resultados de las pruebas de ANOVA realizadas se muestran en el Apéndice 6.

Los resultados del análisis de contraste entre Regiones mostró diferencias significativas ($P \leq 0,05$) para las concentraciones de Cd ($P=0,0025$) y Cu ($P=0,0201$), encontrándose los mayores valores para ambos elementos en la Región 2 (Isla La Tortuga). Para los elementos Ni, Cr, Pb y Hg no se observaron diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre Regiones, aunque para el Cr se encontraron diferencias significativas para el 94% ($P=0.059$) observando las mayores concentraciones en la Región 1.

En el análisis de contraste entre Localidades se determinaron diferencias significativas (Tabla 18), observándose para el Pb los mayores valores en las Localidades 1 y 3; para el Cd en las Localidades 3, 1 y 4; para el Cu en las Localidad 3; para el Ni y el Cr en la Localidad 1 y para el Hg en las Localidades 2 y 3. Estos resultados muestran que las Localidades más expuestas son las Localidades 1, 3 y las menos expuestas las Localidades 2 y 4.

Tabla 18. Localidades y Sitios de mayores concentraciones para cada elemento

Elemento	Localidades de mayor conc.	Sitios de mayor conc.
Cd	3,1 y 4	8, 1 y 11
Cr	1	11, 2 y 1
Cu	3	8
Hg	2 y 3	8 y 4
Ni	1	11, 1 y 2
Pb	1 y 3	2, 4, 7 y 8

El análisis de contraste entre todos los Sitios considerados también mostró diferencias significativas, resultando las mayores concentraciones (Tabla 18) de Pb en los sitios 2, 4, 7 y 8; para el Cd en los Sitios 8,1 y 11; para el Ni en los Sitios 11, 1 y 2; para Cr en el Sitio 11; y para el Cu y Hg en el Sitio 8. Estos resultados muestran que los Sitios más expuestos son los 1, 2 11 y 8.

Se observó una tendencia parcial en cuanto a la distribución espacial de las mayores concentraciones de los elementos. Los ejemplares que presentan las concentraciones elevadas de Ni, Cr, Cd y Pb fueron muestreados en la parte oeste de ambas Regiones (Parque Nacional Mochima y la Isla La Tortuga) mientras que los muestreados en la parte este presentan concentraciones elevadas de Hg, Pb, Cu y Cd.

En la Figura 10 se muestran los elementos en los Sitios que presentaron las mayores concentraciones siendo diferentes significativamente

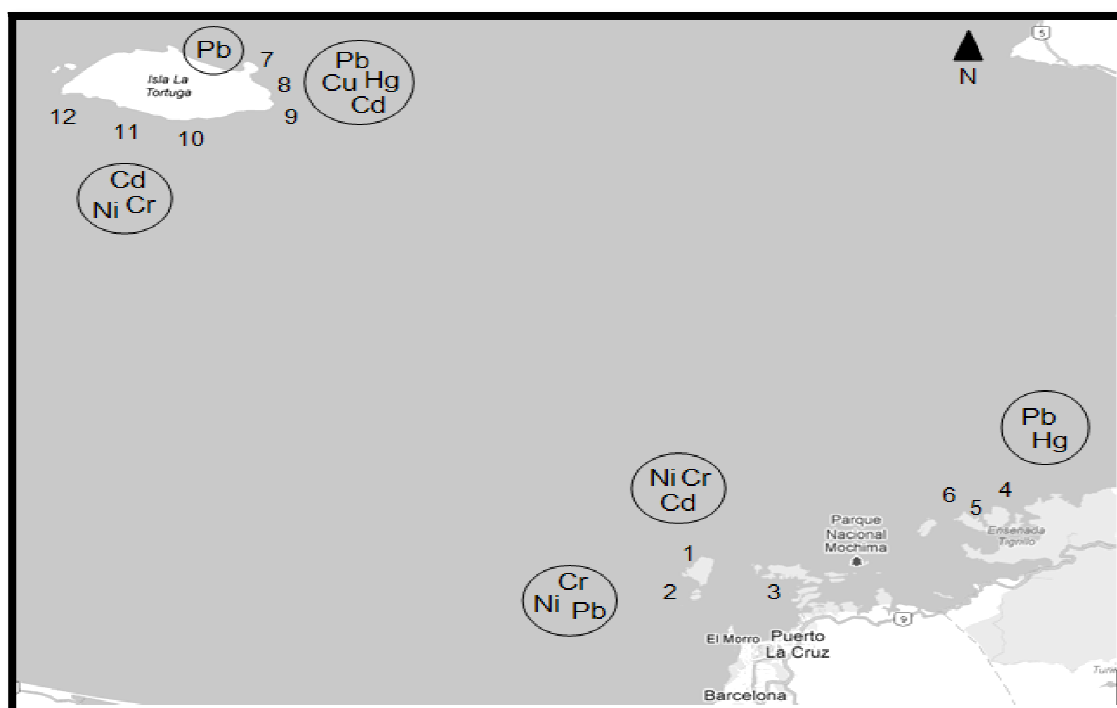


Figura 10. Sitios que mostraron las concentraciones mayores de los elementos (Prueba ANOVA una vía) [57]

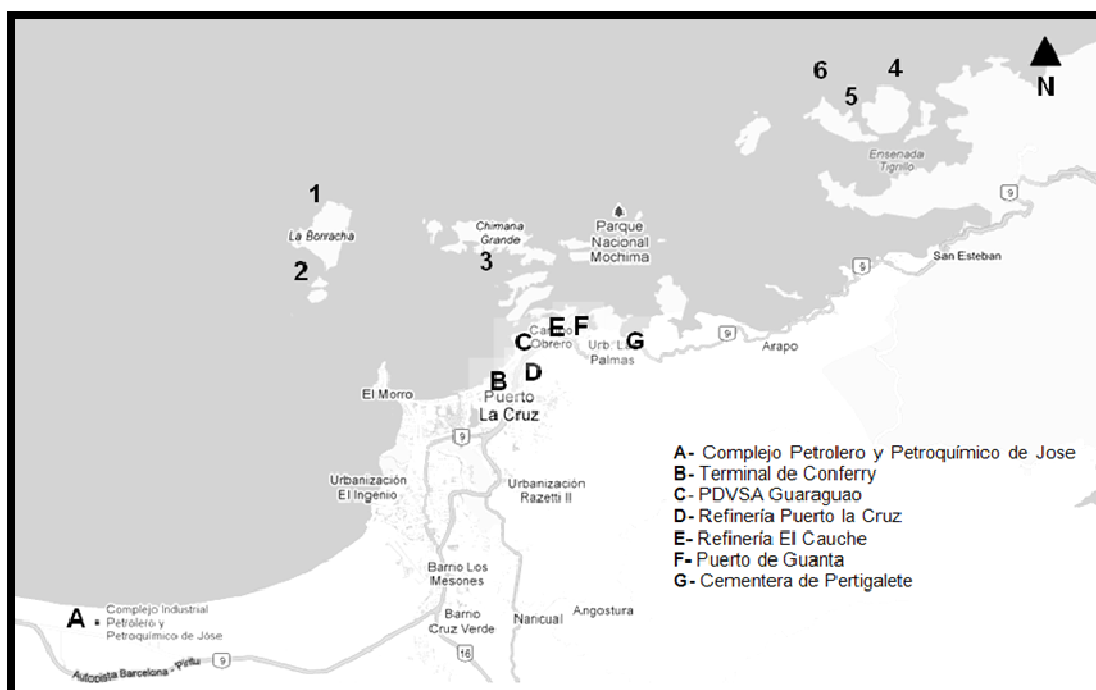


Figura 11. Ubicación de la actividad industrial y marítima en la costa del Estado Anzoátegui [57]

En la Figura 11 se muestran la ubicación de diversas actividades industriales y marítimas que se desarrollan en la costa del Edo. Anzoátegui cercana a la zona de estudio, entre los que destacan las actividades marítimas de El Terminal de Conferry y el Puerto de Guanta; actividades relacionadas con la industria petrolera de el Complejo Petrolero y Petroquímico de Jose, PDVSA Guaraguao, la Refinería Puerto la Cruz, Refinería El Cauche; y las actividades industriales de la Cementera Vencemos ubicada en Pertigalete. Además se encuentra las ciudades de Puerto la Cruz y Barcelona donde, además se desarrollan una importante actividad urbana y turística.

Las actividades marítimas e industriales generan cantidades importantes de metales pesados que impactan negativamente al medio ambiente. Las emisiones características de los complejos petroquímicos llevan a cabo actividades que involucran metales pesados tanto en la refinación del petróleo como en la generación de derivados petroquímicos. Así, el Hg se utiliza para la producción de cloro ya que es componente de las celdas electrolíticas, el Cu es empleado como catalizador en ciertos procesos ^[72], las refinerías aportan cantidades importantes de Hg y Cd al ambiente, y el petróleo contienen ciertas cantidades de Ni, y Cr. Las cementeras utilizan como principal combustible residuos de petróleo, así como productos de desecho y esto genera emisiones al ambiente de metales volátiles como el Hg, semivolátiles como Cd y Pb y no volátiles como Ni, además constituyen una de las principales fuentes de Hg en el ambiente ^[73]. El tráfico de buques, ferrys, barcos, lanchas, entre otros, también generan cantidades importantes de contaminantes, las descargas domesticas aportan metales como Pb, Cd y Cr ^[74] y por último, en las zonas urbanas, es común la emisión de Pb debido al uso de gasolinas con este metal durante décadas ^[66].

Teniendo en cuenta estas emisiones características de las industrias y otras actividades, se concluye que las actividades antrópicas están impactando en la zona de estudio.

De acuerdo a la distribución de los elementos determinada en los Sitios muestreados, parece que la actividad petrolera es la que impacta en mayor grado a la zona oeste (Ni, Cr y Pb). Las ciudades de Puerto la Cruz y Barcelona, que se encuentran frente a la zona oeste (Localidad 1), serían las responsables de las altas concentraciones de metales encontradas en los Sitios 1 y 2. Por otra parte, las actividades asociadas a la industria cementera ubicada en la zona este serían responsables de las emisiones de Hg, Pb y Cd, cuyas concentraciones se encuentran mayoritariamente en esta zona (Localidad 2). Adicionalmente, las emisión asociada al empleo de gasolina en base a Pb, distribuiría este elemento en ambas zonas mediante esorrentías desde la costa.

Dado que la Isla La Tortuga (Región 2) se considera un paraje semivirgen, en el cual la actividad humana es bastante escasa, no se esperarían concentraciones importantes de metales pesados. Sin embargo, la ausencia de diferencias estadísticas de las concentraciones de Cr, Ni, Pb y Hg entre esta Región y la correspondiente al Parque Nacional Mochima (Región 1) indica que las emisiones de las actividades industriales que se desempeñan en la costa se esparcen hasta mar abierto. Esta dispersión ocurriría mediante las corrientes marinas y a las corrientes atmosféricas que dispersan los componentes volátiles.

VI. CONCLUSIONES

- Las concentraciones de Cd y Pb encontradas en las muestras de tejido de peces de la especie *Abudefduf saxatilis* analizadas se encuentran cerca de las concentraciones máximas establecidas por normativas nacionales e internacionales (COVENIN 1087 y 1766 y Codex Alimentarius respectivamente) y la concentración de Hg supera los valores de ambas normativas, por lo que el consumo de estos peces representa un riesgo para el ser humano.
- Los resultados de los estudios de agrupamiento mostraron diferentes orígenes de los metales pesados: 1- la actividad petrolera impacta en mayor grado a la zona oeste con Ni, Cr y Pb; 2- las actividades asociadas a la industria cementera ubicada en la zona este serían responsables de las emisiones de Hg, Pb y Cd; 3- las emisión asociada al empleo de gasolina en base a Pb, distribuiría este elemento en ambas zonas mediante escorrentías desde la costa.
- El estudio comparativo (ANOVA de una vía, $P \leq 0,05$) entre Localidades y Sitios mostró una distribución espacial de los elementos, observándose las mayores concentraciones de Ni y Cr en la zona oeste, y la de los elementos Hg y Cd en la zona este. El Pb se encontró en ambas regiones.
- Sin embargo, los resultados de los estudios ANOVA de una vía ($P \leq 0,05$), mostraron homogeneidad estadística de las concentraciones de los elementos Hg, Cr, Ni y Pb entre las Regiones Parque Nacional Mochima y la Isla La Tortuga, lo cual indica que los contaminantes provenientes de las actividades petroleras, marítimas y urbanas realizadas en la costa del Edo.

Anzoátegui, se dispersan y llegan a mar abierto, pudiendo causar a futuro daños a nivel ecológico y al ser humano.

VII. RECOMENDACIONES

- Para un estudio más amplio, sería de utilidad analizar muestras de agua y sedimento de las zonas de colecta de los peces, así como incluir la determinación de otros elementos como el V y el Mn.
- Realizar un estudio más preciso del fenómeno de bioacumulación en los peces por medio del cálculo del Factor de Bioconcentración (FBC).
- Realizar un estudio previo en el que se reduzcan al mínimo las cantidades de HNO_3 y H_2O_2 a emplear en el proceso de digestión, para así alargar la vida útil del sistemas de atomización electrotermica (horno de grafito) del equipo y con esto disminuir costos alcanzando mayor eficiencia.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] **Luz M. Solís S. y Jerónimo A. López A., (2003)**, Principios básicos de contaminación ambiental, 1era edición, Editorial Universidad autónoma de México, Toluca, México.

[2] **G. Ponce Vélez, (1992)**, Aspectos Geoquímicos y de contaminación por metales pesados en la laguna de Términos, Campeche, Redalyc, vol 1 (2), pp 1-10

[3] **Lenntech Water Treatment Solutions, (1998-2009)**, Metales Pesados, Disponible en <http://www.lenntech.es/metales-pesados.htm#ixzz0mzi3WprN>, Consultado en: Mayo del 2011.

[4] **Pulido Flores, Griselda, López-Escamilla, Ana Laura., (2007)**, IV Foro de investigadores por la conservación y II Simposio de áreas naturales protegidas del Estado de Hidalgo, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 1era edición.

[5] **Susana VillanuevaF., Alfonso V. Botello, Federico Páez-Ozuna, (1988)**, Evaluación de algunos metales pesados en organismos del río Coatzacoalcos y de la laguna del Ostión, ver., México.

[6] **LM. Bezuidenhout, HJ Schoonbee, (1990)**, Heavy metal content in organs of the African Sharptooth Catfish, *Clarias gariepinus* (Burchell), from a transvaal lake affected by mine and industrial effluents. Part 1. Zinc and copper, Vol. 16 N° 2

[7] **Juan E. Figueruelo, Martín Marino Dávila, (2004)**, Química física del ambiente y de los procesos medioambientales, Editorial Reverte S.A, Barcelona España.

[8] Tiller, K.G., 1989. "Heavy metals in soils and their environmental significance". Advances in soil Science, Volume 9. Springer-Verlag New York Inc.

[9] Javier Diez Lázaro, (2009), Fitocorrección de suelos contaminados con metales pesados: evaluación de plantas tolerantes y optimización del proceso mediante prácticas agronómicas, Comisión de doctorado de la Universidad de Santiago de Compostela.

[10] Brady, N.C., and R.R. Weil. 2002. The nature and properties of soils. 13th ed. Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ.

[11] N. L. Pauza , M. J. Pérez Cotti, M. L. Goday, Y. Sopena, A. M. Ferramola de Sancovich y H. A. Sancovich, (2007), Manifestaciones cutáneas como parámetro de teratogenicidad en la intoxicación con metales pesados, Revista Argent Dermatol, 88: 28-37.

[12] Colin Baird, (2004), Química Ambiental, 2da edición, Editorial Reverté, S.A., Barcelona, España.

[13] United States Environmental Protection Agency (EPA), (2006), National Recommended Water Quality Criteria. Disponible en: <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqctable/>, Revisado en mayo del 2011.

[14] Rosas Rodríguez H., (2001), Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Universidad Politécnica de Cataluña. España.

[15] Lo Mónaco S., (2008), Guía de estudio principios de geoquímica. Universidad Central de Venezuela.

[16] Grethel Aguilar Rojas, Grethel Aguilar Rojas and Alejandro Iza, Alejandro Omar Iza, (2009), Derecho ambiental en Centroamérica, Tomo I, editorial Diseño Editorial S.A., San José, Costa Rica.

[17] Mariano Seoáñez Calvo, (2000), Manual de contaminación marina y restauración del litoral., Editorial Aedos, 1era Edición, pag 158-160, 176-177

[18] Ignacio Morell y Félix Hernández, (2000), El agua en Castellón Un reto para el siglo XXI, 3era edición, Editorial Universitat Jaume-I.

[19] Forstner U., Wittmann G.T.W., (1981), Heavy Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-verlag. Berlin. Heidelberg New York. Segunda edición, 3-70.

[20] Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, (1982), Los residuos tóxicos y peligrosos. Dirección General del Medio Ambiente, Madrid.

[21] Klein L.A., Lang M., Nash M. y Kirschner S.L., (1974), Sources of metals in New York City wastewater, Journal water Pollution Control Fed, 46, 2653-2663.

[22] Mercado Leal, S., (2004), “Acumulación de metales pesados en microcrustáceos planctónicos provenientes de un embalse contaminado por relaves mineros, Embalse Rapel, Chile”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Austral de Chile. Chile.

[23] Hellawell, J., (1986), Biological indicators of freshwater pollution and environmental management. Editorial Elsevier applied science, London and New York.

[24] Guadalupe de la Lanza-Espino, Salvador Hernández Pulido, José Luis Carbajal Pérez, (2000), Organismos indicadores de la calidad del agua y de la contaminación. Editorial Plaza y Valdés, 1era Edición, Pag 195 y 196.

[25] Cambero J.P., (2002), Estudio actual de la contaminación por metales pesados y pesticidas organoclorados en el Parque Natural Monfrangüe. Universidad central de Extremadura. Facultad de Veterinaria. Departamento de medicina y sanidad animal. España

[26] Bobori D.C. y Economidis P.S., (1996), The effect of size, sex and season on the accumulation of heavy metals in Perch (*Perca fluviatilis* L., pisces: percidae) in lake Koronia (Macedonia, Greece). Toxicological and Environmental Chemistry, vol 57: 103-121.

[27] Chernoff B. y Dooley J.K., (1979), Heavy metals in relation to the biology of the "*mummichog Fundulus heteroclitus*". J Fish Biol 14 (3): 309-328.

[28] Melinda Marie Ranaldi, Marthe Monique Gagnon, (2010), Trace metal incorporation in otoliths of pink snapper (*Pagrus auratus*) as an environmental monitor, Comparative Biochemistry and Physiology

[29] A. J. Geffen, N. J. G. Pearce, W. T. Perkins, (1998), Metal concentrations in fish otoliths in relation to body composition after laboratory exposure to mercury and lead, Revista: Marine Ecology Process Series, vol 165: 235-245

[30] Skoog D., Holler J. y Nieman T., (2001), Principios de análisis instrumental, Quinta edición, Editorial Mc Graw Hill, España-Madrid, 219-123, 246, 247.

[31] Mannin T. y Grow W., (1997). The Chemical Educator, Springer- Verlag, New York. Vol 2;Nº1.

[32] Montaser A. y Golightly D.W., (1987), Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry, *VCH Publishers*, United States of America.

[33] A.J. Geffen, K. Jarvis, J.P. Thorpe, R.T. Leah, R.D.M. Nash, (2003), Spatial differences in the trace element concentrations of Irish Sea plaice *Pleuronectes platessa* and whiting *Merlangius merlangus* otoliths, Revista: Journal of Sea Research 50, 245-254.

[34] Mustafa Canli, Gülüzar Atli, (2003), The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species, Revista: Environmental Pollution 121, 129–136

[35] Aysun Türkmen, Mustafa Türkmen, Yalçın Tepe, Ihsan Akyurt, (2005), Heavy metals in three commercially valuable fish species from Iskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey., Revista: Food Chemistry 91, 167–172.

[36] Z. Birungi, B. Masola, M.F. Zaranyika, I. Naigaga, B. Marshall, (2007), Active biomonitoring of trace heavy metals using fish (*Oreochromis niloticus*) as bioindicator species. The case of Nakivubo wetland along Lake Victoria., Revista: Physics and Chemistry of the Earth 32 (2007) 1350–1358.

[37] CHI Qiao-qiao, ZHU Guang-wei, Alan Langdon, (2007), Bioaccumulation of heavy metals in fishes from Taihu Lake, China., Revista: Journal of Environmental Sciences 19(2007) 1500–1504

[38] R. Vinodhini; M. Narayanan., (2007), Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish *Cyprinus carpio* (Common carp)., Revista: Int. J. Environ. Sci. Tech., 5 (2), 179 -182

[39] Ahmad H. Abu Hilal y Naim S. Ismail, (2008), Heavy Metals in Eleven Common Species of Fish from the Gulf of Aqaba, Red Sea., Revista: Jordan Journal of Biological Sciences, Vol 1, 13-18.

[40] Kazim Uysal, Yılmaz Emre, y Esengül Köse, (2008), The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey), Revista: Microchemical Journal, 90 (1), pp. 67-70.

[41] VASCONCELOS R., PATRICK REIS-SANTOS, ANABELA MAIA, MIGUEL RUANO, MARIA J. COSTA y HENRIQUE N. CABRAL, (2011), Trace metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in juvenile fish from estuarine nurseries along the Portuguese coast., Revista: Scientia Marina, 75n, 155-162.

[42] S. Siavash Saei-Dehkordiy Aziz A. Fallah, (2011), Determination of copper, lead, cadmium and zinc content in commercially valuable fish species from the

Persian Gulf using derivative potentiometric stripping analysis., Revista: Microchemical Journal, 98 (1), pp. 156-162.

[43] Norma venezolana COVENIN 1087 “Sardinas en conserva”. 5ta revisión 1998. Disponible en: <http://www.sencamer.gob.ve/sencamer/action/normas-find>

[44] Norma venezolana COVENIN 1766 “Atún en conserva”. 3ra revisión 1995. Disponible en: <http://www.sencamer.gob.ve/sencamer/action/normas-find>

[45] Codex Alimentarius, Alinorm 93/18. Disponible en: <http://www.codexalimentarius.net/web/archives.jsp?year=93> Revisado Abril 2010.

[46] Martínez Gregorio, (2002), Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela, Publicaciones científicas de la Universidad de Oriente, Boletín del IOV – Vol. 41.

[47] Acosta V., Lodeiros C., Senior W., Martínez G. (2002), Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela, INCI v.27 n.12 686-690.

[48] Mago P. Yulmaris E., (2009),Concentración de algunos metales pesados, Cu, Pb, Cr, Cd, Fe, Zn Y Mn; en las aguas superficiales de la zona costera adyacente a la ciudad de Cumaná, Disponible en: http://ri.biblioteca.udo.edu.ve/bitstream/123456789/456/1/TESIS_YM.pdf

[49] Fuentes M. V., Rojas de Astudillo L., Díaz A., Martínez G. (2010), Distribución de metales pesados en sedimentos superficiales del Saco Golfo de Cariaco, Sucre, Venezuela, Revista Biología Tropical, Vol. 58 129-140.

[50] Salazar-Lugo R., (2009), Estado de conocimiento de las concentraciones de cadmio, mercurio y plomo en organismos acuáticos de Venezuela. REDVET, Rev. Electrónica de Veterinaria, Vol. 10, N° 11.

[51] **Acosta V., Lodeiros C. (2004)**, Metales pesados en la almeja *Trivela mactroides* born, 1778 (Bivalvia: Veneridae) en localidades costeras con diferentes grados de contaminación en Venezuela, *Ciencias Marinas*, Vol. 30 N° 2, 323-333.

[52] **Boada M., Moreno M., Gil H., Marcano J., Maza J. (2007)**, Metales pesados (Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2}) en músculos y cefalotórax de camarones silvestres *Litopenaeus Schmitt*, *Farfantepenaeus subtilis*, *F. notialis*, *F. brasiliensis* de la región oriental de Venezuela, *Revista Científica, FCV-LUZ.*, Vol. XVII N° 2, 186-192.

[53] **J.A. Alfonso, J. Azocar, J.J. LaBrecque, B. García, D. Palacios, Z. Benzo., (2008)**, Trace metals in bivalves and seagrass collected from Venezuelan coastal sites, *Rev. Biol. Trop.* Vol. 56 (Suppl. 1): 215-222

[54] **Márquez A., Senior W., Fermín I., Castañeda J., Gonzalez A. (2008)**, Cuantificación de la concentración de metales pesados en tejidos de peces y crustáceos de la Laguna de Unare, Estado Anzoátegui, Venezuela, *Revista Científica, FCV-LUZ.*, Vol. XVIII N° 1 73-86.

[55] **Herrera R. Ana T., (2011)**, Dinamica espacio-temporal de *Abudefduf saxatilis* (Pices: Pomacentridae) en el Parque Nacional Mochima y el Archipiélago Isla La Tortuga, Venezuela., Proyecto Doctoral, Universidad Central de Venezuela.

[56] **Cathleen Bester , Sergeant Major , Rev. Ichthyology at the Florida Museum of Natural History, revisado en Junio del 2011**, Disponible en: <http://www.flmnh.ufl.edu/fish/Gallery/Descript/SergeantMajor/SergeantMajor.html>

[57] **Google Maps**, revisado en Junio del 2011, disponible en: <http://maps.google.es/>

[58] **Underwood A., (1997)**. Experiments in Ecology. Their logical desingn and interpretation using analysis of variance. Cambridge University Press

[59] Aru R. (2008), Estudio del contenido de metales pesados en aguas y peces del Embalse Suata- Edo Aragua. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela.

[60] Horno microondas marca CEM, modelo MDS 2000. Manual del equipo, Procedimiento y programa de digestión propuesto para tejidos de peces, BI-8.

[61] Alzualde Z., (2008), “Estudio de la concentración de metales mediante extracción en el punto de niebla (Cloud Point Extraction CPE) y su aplicación al análisis de aceites comestibles”, Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.

[62] M. Palma, (2009), Evaluación del contenido de metales pesados en agua y peces del lago de Valencia. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela.

[63] SIMAA 6000 detection Limits, BSW AA products departmente, AB95S81, Perkin Elmer.

[64] K. Ziegler, (2010), Distribución espacial y variación estacional del contenido de metales pesados: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Y Pb en aguas y peces del lago de Valencia. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela.

[65] Álvarez M., Aru R., Barrero M., González E., González Y. y Sepúlveda G., (2012), Estudio biogeoquímico del embalse de Suata, Venezuela, de acuerdo al contenido metálico de sus sedimentos de fondo, aguas y peces. Rev. Avances en Ciencias e Ingeniería. Vol. 3 (1), 103-114.

[66] Mendoza F., (2010), Determinación de metales pesados, Cd, Cr, Cu y Pb en Farfantepernaues Aztecus (Ives, 1891) colectados en la laguna de Tampamachoco, Veracruz. Trabajo especial de grado, Universidad Veracruzana, México.

[67] Márquez A., Senior W., Martínez G., Cstañeda J., González A., (2008), Concentración de metales en sedimentos y tejidos musculares de algunos peces de la laguna de Castillero, Venezuela. Revista Científica, FCV-LUZ., Vol. XVIII N° 2, 121-133.

[68] LaBrecque J., Benzo Z., Alfonzo J., Codoves P., Quintal M., Gomez V., Marcano E., (2004), Determination of Selected Trace Elements in Raw Clams and Commercial Clam Meats From the State of Miranda (Venezuela) Employing ICP-OES, GF-AAS, and WD-XRF., Rev. Atomic Spectroscopy, Vol. 25 (3), 112-124.

[69] Araya M. y Cubillos L., (2002), El análisis retrospectivo del crecimiento en peces y sus problemas asociados. Rev. Scielo, Vol. 66 (2), 161-179.

[70] Heath, A.G., 1987. Water Pollution and Fish Physiology. CRC press, Florida, USA.

[71] Figueruelo, J. y Dávila M., (2004), “Química-Física del ambiente los procesos medioambientales”. Editorial Reverté S.A. Barcelona, España.

[72] Stringer, R.L., Brigden, K. y Labunska, I., (2000), Identificación de contaminantes orgánicos y metales pesados en sedimentos y efluentes del Polo Petroquímico de Bahía Blanca, 2000. Laboratorios de Investigación de Greenpeace, Universidad de Exeter, Exeter, Reino Unido.

[73] Allsopp M., Costner P., Johnston P., (2001), Incineración y salud humana, Laboratorios de Investigación de Greenpeace, Universidad de Exeter, Exeter, Reino Unido.

[74] González M., Mendez L., López D. y Vázquez A., (2006), Evaluación de la contaminación en sedimentos del area portuaria y zona costera de Salina Cruz, Oaxaca, México. Rev. Scielo, Vol. 31 n 9.

IX. APÉNDICE

Apéndice 1. Datos del muestreo.

Loc	Sitio	Mes	Peso	Long	Loc	Sitio	Mes	Peso	Long	Loc	Sitio	Mes	Peso	Long	Loc	Sitio	Mes	Peso	Long
1	1	8	132,1	184,0	2	4	10	99,6	176,0	3	7	9	95,4	165,9	4	10	9	80,3	154,1
1	1	8	136,8	185,3	2	4	10	88,5	141,6	3	7	9	97,3	160,8	4	10	9	88,0	153,3
1	1	8	107,6	170,8	2	4	10	44,3	121,2	3	7	9	94,0	164,1	4	10	8	74,4	145,4
1	1	8	128,1	188,8	2	4	10	68,1	144,6	3	7	9	87,8	162,5	4	10	9	97,2	149,2
1	1	8	145,6	184,4	2	4	10	113,8	168,8	3	7	8	138,7	180,6	4	10	9	79,4	154,0
1	1	8	111,6	187,3	2	4	10	94,9	167,3	3	7	8	120,1	173,2	4	10	9	75,9	150,3
1	1	8	126,0	184,1	2	5	10	80,3	154,4	3	7	9	81,0	140,5	4	10	8	49,4	130,4
1	1	8	138,0	176,5	2	5	10	102,5	162,4	3	7	9	84,6	157,7	4	10	8	91,9	154,4
1	1	8	142,5	188,9	2	5	10	112,3	150,6	3	7	9	86,9	160,2	4	10	8	72,9	140,6
1	1	8	123,5	170,0	2	5	10	70,9	143,7	3	7	9	83,1	161,7	4	10	8	73,2	152,7
1	2	8	124,5	175,1	2	5	10	111,8	175,9	3	8	9	60,9	147,8	4	10	8	83,7	154,4
1	2	8	115,5	181,2	2	5	10	81,7	140,4	3	8	9	76,2	160,3	4	10	8	80,6	154,4
1	2	8	107,7	174,3	2	5	10	112,6	182,9	3	8	9	75,3	152,4	4	10	8	90,2	149,9
1	2	8	112,8	176,5	2	5	10	102,9	180,6	3	8	9	59,9	149,5	4	10	8	81,5	162,5
1	2	8	94,2	175,6	2	5	10	107,4	166,2	3	8	8	82,5	165,3	4	10	8	87,9	144,4
1	2	8	114,1	167,2	2	5	10	42,2	124,9	3	8	8	72,2	148,2	4	10	8	67,7	158,4
1	2	8	114,9	171,9	2	6	10	90,9	154,0	3	8	8	71,7	154,4	4	11	8	88,9	154,4
1	2	8	111,0	163,7	2	6	10	97,9	155,0	3	8	8	79,3	160,4	4	11	8	94,8	167,1
1	2	8	114,6	177,8	2	6	10	122,5	191,2	3	9	8	22,2	103,2	4	11	8	86,7	169,5
1	2	8	100,3	151,9	2	6	10	107,6	171,1	3	9	8	102,8	168,3	4	11	8	82,5	166,3
1	3	8	105,2	163,5	2	6	10	102,4	162,5	3	9	9	152,8	114,2	4	11	8	97,1	166,4
1	3	8	80,2	148,1	2	6	10	110,2	171,2	3	9	9	154,4	112,9	4	11	8	68,6	150,7
1	3	8	100,9	154,4	2	6	10	109,1	169,6	3	9	9	142,7	107,8	4	12	9	80,1	153,2
1	3	8	99,1	162,6	2	6	10	111,1	164,8	3	9	8	95,4	163,1	4	12	9	88,4	169,9
1	3	8	87,3	154,4	2	6	10	146,0	179,4	3	9	9	167,8	126,9	4	12	9	92,9	159,1
1	3	8	92,1	154,4	2	6	10	68,1	144,0	3	9	8	88,5	160,9	4	12	9	59,5	145,3
1	3	8	117,0	178,6	2	6	10	87,7	148,1	3	9	9	149,7	111,0					
Región Mochima (1)					Región Mochima (1)					Región Tortuga (2)					Región Tortuga (2)				

Apéndice 2. Concentraciones (mg Kg⁻¹) obtenidas de los elementos analizados en las muestras de la Región Mochima.

Muestra	Pb Conc.	S	CV	Cd Conc.	S	CV	Ni Conc.	S	CV	Cr Conc.	S	CV	Cu Conc.	S	CV	Hg Conc.	S	CV
M1-1-1	0,1859	0,0294	16	0,1053	0,0028	3	0,1023	0,0240	23	0,1458	0,0000	0	0,8544	0,0016	0	0,2536	0,0178	7
M1-1-2	0,3348	0,1297	39	0,1023	0,0195	19	0,0916	0,0233	25	0,0700	0,0079	11	1,1808	0,2913	25	0,3209	0,0240	7
M1-1-3	0,1322	0,0981	74	0,1164	0,0793	68	0,1508	0,0889	59	0,1518	0,1081	71	0,9179	0,0791	9	0,2460	0,0013	1
M1-1-4	0,0552	0,0404	73	0,1158	0,0656	57	0,2123	0,0362	17	0,1789	0,0681	38	1,2512	0,0072	1	0,1407	0,0083	6
M1-1-5	0,0962	0,0340	35	0,0460	0,0046	10	0,2194	0,0532	24	0,0598	0,0468	78	0,9452	0,2138	23	0,3261	0,0070	2
M1-1-6	0,1344	0,0186	14	0,1785	0,0363	20	0,2618	0,0359	14	0,0848	0,0553	65	0,9617	0,0263	3	0,3583	0,0150	4
M1-1-7	0,2493	0,1434	58	0,1919	0,1818	95	0,4641	0,0360	8	0,5663	0,1769	31	0,9861	0,0793	8	0,3313	0,0116	3
M1-1-8	0,0741	0,0000	0	0,1483	0,0526	35	0,1900	0,1078	57	0,1979	0,0928	47	1,0294	0,0413	4	0,2989	0,0605	20
M1-1-9	0,4430	0,3858	87	0,0817	0,0315	39	0,1280	0,0397	31	0,1095	0,0097	9	0,8349	0,1187	14	0,3669	0,0036	1
M1-1-10	0,1773	0,0762	43	0,0286	0,0100	35	0,1113	0,0023	2	0,0766	0,0741	97	0,5091	0,0100	2	0,2593	0,0078	3
M1-2-1	0,3503	0,1183	34	0,1643	0,0784	48	0,2010	0,0380	19	0,2009	0,0802	40	1,4461	0,3215	22	0,5764	0,0183	3
M1-2-2	0,2297	0,0025	1	0,0496	0,0018	4	0,2103	0,0060	3	0,0614	0,0041	7	0,9223	0,1027	11	0,2435	0,0128	5
M1-2-3	0,7308	0,0331	5	0,0429	0,0002	0	0,1849	0,0751	41	0,1113	0,0128	12	1,0324	0,0945	9	0,3481	0,0189	5
M1-2-4	0,5690	0,4887	86	0,0847	0,0323	38	0,2439	0,0100	4	0,1144	0,0133	12	1,3234	0,0240	2	0,2193	0,0232	11
M1-2-5	0,5111	0,0341	7	0,1674	0,0018	1	0,5402	0,0071	1	0,4427	0,0049	1	1,7865	0,0895	5	0,1587	0,0079	5
M1-2-6	0,1238	0,1099	89	0,0239	0,0034	14	0,0466	0,0100	22	0,0880	0,0257	29	0,5955	0,0802	13	0,1993	0,0189	10
M1-2-7	0,2531	0,2081	82	0,0531	0,0109	20	0,0861	0,0165	19	0,0912	0,0130	14	0,7575	0,1935	26	0,8465	0,0821	10
M1-2-8	0,1975	0,0211	11	0,0287	0,0044	15	0,1381	0,1003	73	0,4087	0,4582	112	0,8728	0,2533	29	1,0704	0,1129	11
M1-2-9	0,0629	0,0276	44	0,0175	0,0020	11	0,1280	0,0397	31	0,0780	0,0071	9	0,8010	0,0820	10	0,8254	0,1998	24
M1-2-10	0,1235	0,0834	68	0,0987	0,0369	37	0,1113	0,0023	2	0,1446	0,0885	61	1,0445	0,4182	40	1,2952	0,1806	14
M1-3-1	0,0970	0,0636	66	0,0190	0,0048	25	0,1497	0,0572	38	0,0333	0,0020	6	0,6573	0,1389	21	0,4465	0,1251	28
M1-3-2	0,1090	0,0613	56	0,0449	0,0028	6	0,0709	0,0161	23	0,0325	0,0063	19	0,8913	0,0516	6	0,6322	0,0586	9
M1-3-3	0,0716	0,0027	4	0,0454	0,0093	20	0,1107	0,0020	2	0,0243	0,0040	16	0,7351	0,0383	5	0,5919	0,0590	10
M1-3-4	0,0357	0,0089	25	0,0057	0,0014	6	0,0354	0,0088	25	0,0228	0,0005	2	0,7687	0,0731	10	0,5871	0,0616	10
M1-3-5	0,0712	0,0752	106	0,0232	0,0012	5	0,0503	0,0190	38	0,0546	0,0214	39	0,7787	0,0738	9	0,5784	0,0152	3
M1-3-6	0,6067	0,1223	20	0,0500	0,0014	3	0,0109	0,0056	52	0,0152	0,0008	5	0,2833	0,0168	6	0,6034	0,0620	10
M1-3-7	0,3332	0,0000	0	0,0812	0,0036	4	0,0655	0,0042	6	0,0453	0,0067	15	0,9041	0,0277	3	0,5957	0,0152	3
M2-4-1	0,2140	0,1201	56	0,0372	0,0052	14	0,0690	0,0406	59	0,1125	0,0080	7	0,9059	0,0132	1	0,4960	0,0707	14
M2-4-2	0,0923	0,0239	26	0,0264	0,0038	14	0,0211	0,0100	47	0,2047	0,2409	118	0,6152	0,1525	25	0,7466	0,0050	1
M2-4-3	0,1033	0,0477	46	0,0388	0,0013	3	0,0772	0,0148	19	0,0578	0,0063	11	0,9400	0,0014	0	0,8387	0,1705	20
M2-4-4	0,8859	0,0171	2	0,0307	0,0015	5	0,0793	0,0098	12	0,3202	0,0960	30	0,8093	0,0354	4	0,5564	0,1891	34
M2-4-5	0,2638	0,2685	102	0,0488	0,0091	19	0,0519	0,0199	38	0,1326	0,0091	7	0,7915	0,0317	4	0,9881	0,0257	3
M2-4-6	0,1945	0,0360	19	0,0114	0,0000	0	0,0360	0,0235	65	0,0369	0,0036	10	0,7945	0,0057	1	1,6030	0,0777	5
M2-5-1	0,1998	0,0879	44	0,0206	0,0037	18	0,0732	0,0160	22	0,0881	0,0089	10	0,7221	0,1678	23	0,4667	0,0367	8
M2-5-2	0,1450	0,1614	111	0,0144	0,0054	38	<LD			0,0261	0,0054	21	0,5253	0,0006	0	0,4618	0,0299	6
M2-5-3	0,0261	0,0013	5	0,0127	0,0028	22	<LD			0,0260	0,0113	44	0,6397	0,1086	17	0,4213	0,0086	2
M2-5-4	0,0556	0,0319	57	0,0382	0,0026	7	<LD			0,0471	0,0024	5	0,6362	0,0324	5	0,5656	0,0956	17
M2-5-5	0,0071	0,0012	17	0,0098	0,0000	0	<LD			0,0713	0,0035	5	0,5162	0,0771	15	0,3813	0,0831	22
M2-5-6	0,0659	0,0012	2	0,0489	0,0025	5	0,0113	0,0071	63	0,1172	0,0172	15	0,5223	0,0376	7	0,5346	0,0154	3
M2-5-7	0,1037	0,0007	1	0,0141	0,0000	0	0,0860	0,0218	25	0,1174	0,0099	8	0,8141	0,2198	27	0,3743	0,0071	2
M2-5-8	0,0229	0,0025	11	0,0390	0,0018	5	0,0166	0,0113	68	0,0308	0,0074	24	0,4421	0,0248	6	0,4100	0,0609	15
M2-5-9	0,0186	0,0059	32	0,0417	0,0008	2	0,0140	0,0310	221	0,0764	0,0115	15	0,5372	0,0008	0	0,5740	0,0184	3
M2-5-10	0,0525	0,0007	1	0,0342	0,0010	3	0,0063	0,0089	141	0,0297	0,0116	39	0,4877	0,0104	2	0,3892	0,0374	10
M2-6-1	0,0936	0,0797	85	0,0110	0,0030	28	0,0334	0,0297	89	0,0313	0,0029	9	0,6312	0,0173	3	0,5281	0,0423	8
M2-6-2	0,0398	0,0537	135	0,0044	0,0012	27	0,0003	0,0170	5031	0,0311	0,0135	43	0,7536	0,0232	3	0,4852	0,1316	27
M2-6-3	0,1454	0,0944	65	0,0184	0,0035	19	0,0288	0,0208	72	0,0313	0,0020	6	0,6953	0,0499	7	0,7071	0,0806	11
M2-6-4	0,1766	0,1010	57	0,0169	0,0014	8	0,0394	0,0293	74	0,0385	0,0280	73	0,7748	0,2593	33	0,5705	0,2515	44
M2-6-5	0,0641	0,0038	6	0,0105	0,0000	0	0,0484	0,0595	123	0,0366	0,0364	100	0,5940	0,1102	19	0,4076	0,0684	17
M2-6-6	0,2287	0,0877	38	0,0325	0,0001	0	0,0718	0,0119	17	0,0642	0,0098	15	0,8321	0,0580	7	0,7512	0,2736	36
M2-6-7	0,0895	0,0372	42	0,0209	0,0022	11	0,0334	0,0112	34	0,0431	0,0139	32	0,7678	0,0031	0	0,5635	0,0030	1
M2-6-8	0,0592	0,0200	34	0,0138	0,0005	4	0,0711	0,0095	13	0,1825	0,0293	16	0,9873	0,0487	5	0,2448	0,0217	9
M2-6-9	0,0356	0,0428	120	0,0053	0,0000	0	0,1060	0,0617	58	0,1267	0,0759	60	0,8536	0,2389	28	0,4455	0,0646	14
M2-6-10	0,0602	0,0296	49	0,0049	0,0019	39	0,0374	0,0050	13	0,0308	0,0031	10	0,7890	0,0173	2	1,0867	0,1496	14
M2-6-11	0,2395	0,0925	39	0,0217	0,0055	25	0,0611	0,0473	77	0,0462	0,0072	16	1,0413	0,0873	8	0,6945	0,0716	10

Para n=2

Apéndice 4. Coeficiente de Spearman y estadístico P.

	Reg	Peso	Long	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Hg
Reg		-0,4206	-0,4201	0,0481	0,4076	0,1265	-0,2590	0,2012	-0,1991
		0,0000	0,0000	0,6203	0,0000	0,1928	0,0077	0,0383	0,0404
Peso	-0,4206		0,5984	0,0336	-0,0440	0,0300	0,2251	0,0273	-0,0086
	0,0000		0,0000	0,7297	0,6507	0,7570	0,0205	0,7788	0,9297
Long	-0,4201	0,5984		0,0426	0,0679	0,2140	0,2582	0,1003	0,0538
	0,0000	0,0000		0,6609	0,4845	0,0276	0,0079	0,3016	0,5800
Pb	0,0481	0,0336	0,0426		0,3359	0,2824	0,1135	0,3329	0,0381
	0,6203	0,7297	0,6609		0,0005	0,0036	0,2424	0,0006	0,6948
Cd	0,4076	-0,0440	0,0679	0,3359		0,5014	0,1545	0,5062	-0,1090
	0,0000	0,6507	0,4845	0,0005		0,0000	0,1117	0,0000	0,2616
Ni	0,1265	0,0300	0,2140	0,2824	0,5014		0,4696	0,5851	-0,2479
	0,1928	0,7570	0,0276	0,0036	0,0000		0,0000	0,0000	0,0107
Cr	-0,2590	0,2251	0,2582	0,1135	0,1545	0,4696		0,1552	-0,1208
	0,0077	0,0205	0,0079	0,2424	0,1117	0,0000		0,1100	0,2135
Cu	0,2012	0,0273	0,1003	0,3329	0,5062	0,5851	0,1552		-0,0105
	0,0383	0,7788	0,3016	0,0006	0,0000	0,0000	0,1100		0,9140
Hg	-0,1991	-0,0086	0,0538	0,0381	-0,1090	-0,2479	-0,1208	-0,0105	
	0,0404	0,9297	0,5800	0,6948	0,2616	0,0107	0,2135	0,9140	

Apéndice 5. Promedio de las concentraciones de los metales obtenidos en mg Kg^{-1} para cada región, localidad y sitio de muestreo.

Zona	Pb		Cd		Ni		Cr		Cu		Hg	
	Conc.	S	Conc.	S	Conc.	S	Conc.	S	Conc.	S	Conc.	S
Reg 1	0.19	0.18	0.05	0.05	0.10	0.11	0.11	0.11	0.82	0.26	0.54	0.29
Reg 2	0.17	0.13	0.08	0.04	0.11	0.07	0.07	0.09	1.02	0.54	0.47	0.36
Loc 1	0.24	0.19	0.08	0.05	0.16	0.12	0.13	0.13	0.93	0.30	0.47	0.28
Loc 2	0.14	0.17	0.02	0.01	0.04	0.03	0.08	0.07	0.72	0.16	0.60	0.28
Loc 3	0.22	0.16	0.08	0.04	0.10	0.07	0.05	0.03	1.23	0.66	0.58	0.43
Loc 4	0.11	0.08	0.07	0.04	0.11	0.08	0.09	0.12	0.79	0.23	0.35	0.23
Sitio 1	0.19	0.12	0.11	0.05	0.19	0.11	0.16	0.15	0.95	0.20	0.29	0.07
Sitio 2	0.32	0.22	0.07	0.06	0.19	0.14	0.17	0.14	1.06	0.36	0.58	0.41
Sitio 3	0.19	0.21	0.04	0.02	0.07	0.05	0.03	0.01	0.72	0.21	0.58	0.06
Sitio 4	0.29	0.30	0.03	0.01	0.06	0.02	0.14	0.10	0.81	0.11	0.87	0.40
Sitio 5	0.07	0.06	0.03	0.01	0.02	0.03	0.06	0.04	0.58	0.12	0.46	0.08
Sitio 6	0.11	0.07	0.01	0.01	0.05	0.03	0.06	0.05	0.79	0.14	0.59	0.22
Sitio 7	0.27	0.23	0.08	0.03	0.13	0.07	0.06	0.03	1.26	0.48	0.28	0.11
Sitio 8	0.23	0.08	0.12	0.04	0.11	0.08	0.03	0.01	1.63	0.96	1.16	0.33
Sitio 9	0.15	0.10	0.05	0.01	0.05	0.04	0.05	0.03	0.85	0.15	0.41	0.15
Sitio 10	0.11	0.03	0.07	0.04	0.09	0.06	0.04	0.03	0.80	0.21	0.22	0.14
Sitio 11	0.08	0.06	0.09	0.04	0.21	0.07	0.26	0.17	0.95	0.21	0.55	0.19
Sitio 12	0.19	0.17	0.06	0.03	0.06	0.01	0.04	0.01	0.52	0.11	0.60	0.16

Apéndice 6. Valores de gl, F y P para la prueba de ANOVA de una vía.

Elemento	Región				Localidad				Sitio			
	gl	F	P	Interpretación	gl	F	P	Interpretación	gl	F	P	Interpretación
Cd												
Entre grupos	1	9,58	0,0025	Hay dif. Sig.	3	13,38	0,000	Hay dif. Sig.	11	7,92	0,000	Hay dif. Sig.
Dentro de grupos	105				103				95			
Total	106				106				106			
Cr												
Entre grupos	1	3,62	0,0597	No hay dif. Sig.	3	3,53	0,0174	Hay dif. Sig.	11	6,07	0,000	Hay dif. Sig.
Dentro de grupos	105				103				95			
Total	106				106				106			
Cu												
Entre grupos	1	5,57	0,0201	Hay dif. Sig.	3	9,22	0,000	Hay dif. Sig.	11	5,85	0,000	Hay dif. Sig.
Dentro de grupos	105				103				95			
Total	106				106				106			
Hg												
Entre grupos	1	1,09	0,2999	No hay dif. Sig.	3	3,54	0,0173	Hay dif. Sig.	11	13,1	0,000	Hay dif. Sig.
Dentro de grupos	105				103				95			
Total	106				106				106			
Ni												
Entre grupos	1	0,15	0,7011	No hay dif. Sig.	3	9,99	0,000	Hay dif. Sig.	11	6,66	0,000	Hay dif. Sig.
Dentro de grupos	105				103				95			
Total	106				106				106			
Pb								Hay dif. Sig.				
Entre grupos	1	0,37	0,5451	No hay dif. Sig.	3	3,93	0,0106		11	2,79	0,0034	Hay dif. Sig.
Dentro de grupos	105				103				95			
Total	106				106				106			

