

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA



**“EVALUACIÓN DE Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn EN EL PARQUE NACIONAL MOCHIMA E ISLA LA TORTUGA, VENEZUELA, EMPLEANDO *Abudedefduf saxatilis* COMO BIOMONITOR”**

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

Caracas, Abril de 2015

Yo, Profesor(a) María de los Ángeles Álvarez, Investigador(a) del Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“EVALUACIÓN DE Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn EN EL PARQUE NACIONAL MOCHIMA E ISLA LA TORTUGA, VENEZUELA, EMPLEANDO *Abudedefduf saxatilis* COMO BIOMONITOR”**

que presenta el Br. Norelia Linares, para aspirar al título de Licenciado en Química, se está realizando en el Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2014 y 2015, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Abril de 2015

---

(Tutor)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“EVALUACIÓN DE Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn EN EL PARQUE NACIONAL MOCHIMA E ISLA LA TORTUGA, VENEZUELA, EMPLEANDO *Abudefduf saxatilis* COMO BIOMONITOR**”. Presentado por el Br. Linares Norelia, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

María de los Ángeles Álvarez  
(Director)

---

Luis Gómez  
(Jurado)

---

Ismael Hernández  
(Jurado)

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco en primer lugar a Dios por darme la vida y la salud, a mis padres y hermanos por el apoyo durante el desarrollo del trabajo, a mi Tutora la Dra. María Álvarez por permitirme llevar a cabo este estudio y por su gran dedicación para mantener el bienestar del medio marino, a la Lic. Ana Teresa Herrera y al Dr. Roshman González por su contribución para la realización de la investigación, a los Profesores Gustavo Pérez, Rafael Golding y José Chirinos por su apoyo durante la realización del análisis de las muestras y por último a todas aquellas personas que de una u otra forma me apoyaron con sus ánimos y recomendaciones a lo largo de la investigación.

## RESUMEN

En las costas del estado Anzoátegui, Venezuela, se desarrollan actividades industriales del tipo petrolero y cementero, además de actividades de transporte en puertos y recreativas (turismo) que afectan el ecosistema. Estudios realizados han mostrado el impacto sobre el medio, observándose concentraciones elevadas de metales pesados, principalmente Ni y Cr, en sedimentos de la costa y en descargas del Río Neverí, así como en crustáceos y otras especies marinas.

En este trabajo se realizó un estudio de la distribución espacial de los elementos Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn en Isla La Tortuga y Parque Nacional Mochima empleando a la especie *Abudefduf saxatilis* como biomonitor.

Las muestras (103) fueron colectadas durante junio y agosto del 2011 y analizadas mediante ET AAS, CV-AFS y FAAS, obteniéndose las siguientes concentraciones (medianas): 0,03; 0,10; 0,72; 0,23; 0,13; 0,08 y 27 mg Kg<sup>-1</sup> en masa seca para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn, respectivamente, y un porcentaje promedio de humedad de 44%.

Los resultados muestran que el impacto ambiental afecta a la biota, en cuyo músculo se determinó la bioacumulación de Hg, Cr y Ni; concentraciones de Hg por encima de la Norma nacional COVENIN 1087 en el 87% de las muestras; y concentraciones de Cd, Cr, Cu, Ni y Pb por debajo de las regulaciones nacionales e internacionales (COVENIN, Codex Alimentarius, FAO y Unión Europea).

Los resultados obtenidos por el Análisis de Componentes Principales (PCA) y la interpretación ambiental del Análisis de Factores (FA) indicarían que la empresa petrolera en conjunto con las descargas del Río Neverí constituyen el impacto antrópico más importante que afecta al medio marino aportando Ni y Cr; seguido

de las actividades asociadas a la industria cementera, que sería responsable de la presencia de Hg (emisiones volátiles), así como aportes de Cd, Cu, Zn y en menor proporción de Ni y Pb; adicionalmente, persiste un aporte de Pb cuyo origen provendría de los residuos del empleo de gasolina en base a plomo por décadas.

Los estudios de contraste realizados (prueba de Kruskal Wallis y Contraste Rápido de Tukey) mostraron un mapa de distribución de los elementos donde en la Región 1 (Parque Nacional Mochima) se encuentran los elementos Cr, Cu, Hg y Ni en la Localidad Este y Cr, Hg, Ni y Pb en la Localidad Oeste; mientras que en la Región 2 (Isla de La Tortuga) se encuentran los elementos Cd, Cu, Ni y Pb en la Localidad Este, específicamente en el Sitio 8, y Cd y Zn en la Localidad Sur.

Éstos resultados muestran que las costas del Parque Nacional Mochima se encuentran intervenidas por las actividades antrópicas y que el impacto ambiental se extiende desde la costa continental hasta la Isla la Tortuga.

Una comparación realizada con los resultados obtenidos para el muestreo del año 2010, mostró una disminución de la concentración de algunos elementos y de su migración desde la costa continental.

Considerando la posición en la cadena trófica del *Abudefduf saxatilis* (consumidor de primer orden, de acuerdo al Índice de Importancia Relativa), la determinación de la bioacumulación de Hg, Cr y Ni en el músculo de esta especie pone de relieve el impacto sobre el ambiente generado por las actividades antrópicas que se desarrollan en la zona de estudio y la importancia de proseguir la evaluación y el monitoreo ambiental, empleando, si es posible, especies biomonitoras de mejor calidad que *Abudefduf saxatilis*.

Este trabajo se realizó con el financiamiento del proyecto UCV-CDCH-PG03-8825-2013/1

## ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN .....	1
I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1 Metales Pesados.....	3
1.2 Emisión de metales pesados por industrias .....	6
Industria Cementera.....	6
Industria Petrolera .....	10
Puertos.....	14
1.3 Toxicidad y biodisponibilidad de los metales pesados en sistemas acuáticos .....	16
1.4 Contaminación del medio marino .....	17
1.5 Bioacumulación y Biomagnificación .....	19
1.6 Metales pesados en peces.....	20
1.7 Determinación del contenido de metales en un sistema acuático.....	21
Determinación de metales pesados en ambientes marinos .....	23
1.8 Zona de Estudio .....	29
1.9 Especie empleada como biomonitor .....	30
II. OBJETIVOS .....	33
2.1. Objetivo general .....	33
2.2. Objetivos específicos.....	33
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	34
3.1 Equipos .....	34
3.2 Reactivos.....	35
3.3 Metodología.....	35

3.3.1 Muestreo .....	35
3.3.2 Tratamiento de las muestras para su análisis químico .....	37
Liofilización de las muestras.....	37
Digestión de las muestras .....	38
3.3.3 Análisis químico de las muestras .....	38
Análisis multielemental de Cd, Co, Cu, Ni, Cr y Pb mediante ETAAS.	39
Análisis de Hg mediante CV-AFS.....	39
Análisis de Zn mediante FAAS.....	41
Intervalos de concentración de trabajo.....	41
3.5 Lugar de trabajo .....	42
IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	43
4.1 Concentración de los metales en el tejido muscular de los peces .....	44
4.2 Distribución espacial de los elementos.....	51
4.2.1 Análisis de Cluster.....	51
4.2.2 Análisis de correlaciones múltiples.....	52
Correlación Peso-elementos .....	53
Correlación entre elementos .....	56
4.2.3 Análisis de componentes principales (PCA).....	60
4.2.4 Análisis de Factores (FA) .....	63
4.3 Estudio de contrastes.....	66
4.3.1 Influencia de la Región, Localidad y Sitio de muestreo sobre la concentración de los metales .....	66
V. CONCLUSIONES .....	73
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b>	Principales contaminantes metálicos en el agua, efectos sobre la salud y fuentes comunes de contaminación .....	5
<b>Tabla 2.</b>	Porcentaje de producción de los hornos de las Plantas Cementeras de Pertigalete I y II .....	9
<b>Tabla 3.</b>	Composición química de las Aguas de Producción que se genera en la fase de explotación del petróleo .....	11
<b>Tabla 4.</b>	Influencia de los factores abióticos sobre la biodisponibilidad y movilidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos .....	17
<b>Tabla 5.</b>	Normas Nacionales e Internacionales que rigen el contenido metálico en componentes del medio acuático .....	23
<b>Tabla 6.</b>	Metales pesados en diferentes especies de peces .....	24
<b>Tabla 7.</b>	Metales pesados en sedimentos de ambientes acuáticos marinos del oriente de Venezuela .....	25
<b>Tabla 8.</b>	Metales pesados en organismos de ambientes acuáticos marinos venezolanos.....	26
<b>Tabla 9.</b>	Muestreo .....	36
<b>Tabla 10.</b>	Programa de digestión empleado en el digestor de microondas.....	38
<b>Tabla 11.</b>	Programa empleado en la determinación simultánea mediante ET AAS.....	39
<b>Tabla 12.</b>	Condiciones de operación del CV-AFS .....	41
<b>Tabla 13.</b>	Intervalos de concentración en $\mu\text{g L}^{-1}$ de los elementos empleados en el análisis de las muestras .....	42
<b>Tabla 14.</b>	Figuras de mérito de las metodologías empleadas.....	43
<b>Tabla 15.</b>	Concentración de los metales en peso seco en las muestras analizadas ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) .....	45

<b>Tabla 16.</b>	Concentraciones de metales en peces reportados en investigaciones y valores máximos permitidos por organizaciones nacionales e internacionales .....	47
<b>Tabla 17.</b>	Concentraciones de metales en organismos acuáticos reportadas a nivel nacional (revisión de Salazar) .....	49
<b>Tabla 18.</b>	Localidades y Sitios con diferencias significativas ( $P \geq 0,05$ ) en concentración por elemento .....	69

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Mapa de ubicación de la actividad industrial y marítima en el Estado Anzoátegui .....	15
<b>Figura 2.</b>	Mapa de ubicación del Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga .....	30
<b>Figura 3.</b>	Mapa de distribución de <i>Abudefduf saxatilis</i> .....	31
<b>Figura 4.</b>	Mapa de Sitios de muestreo en el Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga.....	37
<b>Figura 5.</b>	Esquema del tratamiento de la muestra para la determinación de Hg.....	40
<b>Figura 6.</b>	Gráfico de caja de bigotes de los elementos analizados.....	45
<b>Figura 7.</b>	Dendograma. Método del vecino más cercano Euclidiano cuadrado .....	51
<b>Figura 8.</b>	Correlaciones significativas obtenidas en la data .....	52
<b>Figura 9.</b>	Gráfico de caja de bigotes para la variable Peso, por Región y Sitios.....	53
<b>Figura 10.</b>	Gráfico de correlaciones entre el Peso y los elementos Hg, Cr y Ni .....	55
<b>Figura 11.</b>	Gráfico de correlación entre el elemento Ni y el elemento Cr .....	57
<b>Figura 12.</b>	Gráfico de correlaciones entre el elemento Ni y los elementos Cu, Hg, Zn y Pb.....	58

<b>Figura 13.</b> Gráficos de correlaciones entre el elemento Zn y los elementos Cr, Hg y Cu .....	59
<b>Figura 14.</b> Gráficos biplot del análisis de PCA.....	62
<b>Figura 15.</b> Gráficos de los pesos de los factores después de la rotación (Análisis de Factores).....	65
<b>Figura 16.</b> Mapa de distribución de los elementos en la Zona de estudio .....	69
<b>Figura 17.</b> Mapa de ubicación de la actividad industrial y marítima en el Estado Anzoátegui .....	71

## ÍNDICE DE APÉNDICES

<b>Apéndice 1.</b>	Concentraciones determinadas en cada muestra analizada (peso seco) .....	86
<b>Apéndice 2.</b>	Análisis de correlaciones. Coeficiente de correlación de Spearman y estadísticos P y R. ....	89
<b>Apéndice 3.A.</b>	<b>Resultados del análisis de PCA.</b> Pesos (loadings) para cada componente principal por variable .....	90
<b>Apéndice 3.B.</b>	<b>Resultados del análisis de PCA.</b> Tabla de los scores para cada componente por muestra en el Parque Nacional Mochima. ....	91
<b>Apéndice 3.C.</b>	<b>Resultados del análisis de PCA.</b> Tabla de los scores para cada componente por muestra en Isla La Tortuga. ....	92
<b>Apéndice 4.A.</b>	<b>Resultados del análisis de FA.</b> Pesos (loadings) para cada componente principal por variable .....	93
<b>Apéndice 4.B.</b>	<b>Resultados del análisis de FA.</b> Tabla de los scores después de la rotación para cada componente por muestra en el Parque Nacional Mochima. ....	94
<b>Apéndice 4.C.</b>	<b>Resultados del análisis de FA.</b> Tabla de los scores después de la rotación para cada componente por muestra en Isla La Tortuga.....	95
<b>Apéndice 5.</b>	Gráfico de Cajas y bigotes para cada elemento por Región.....	96
<b>Apéndice 6.</b>	Gráfico de Cajas y bigotes de cada elemento por Localidad.....	97
<b>Apéndice 7.</b>	Gráfico de Cajas y bigotes de cada elemento por Sitio.....	98
<b>Apéndice 8.</b>	Tabla del estadístico T de la Prueba de Contraste Rápido de Tukey .....	99

## INTRODUCCIÓN

Las actividades económicas, parte esencial de la sociedad, permiten la producción de riquezas y generación de bienes y servicios que garantizan el bienestar social. Éstas, son cada día más complejas y requieren de tecnologías más avanzadas para mantener la productividad competitiva en un mercado cada vez más exigente. Sin embargo, muchas actividades económicas son fuente de contaminación, como el sector industrial y el minero, debido a las constantes emisiones de residuos, que conducen al deterioro gradual del ambiente al afectar en forma directa al suelo, agua, aire, fauna y flora, provocando alteraciones como cambios climáticos a nivel mundial, la pérdida de la biodiversidad que ponen la vida humana en peligro. <sup>[1]</sup>

El deterioro gradual del medio ambiente se ha venido observando en Venezuela desde el año 1958 con la aparición y explotación del petróleo, el cual ha aumentado considerablemente, convirtiéndose en la actividad económica principal del país. <sup>[2]</sup> Las industrias petroquímicas y cementeras ubicadas en las zonas costeras han afectado al medio acuático, mediante la descarga de residuos al mar que contienen contaminantes como metales pesados, que perturban el equilibrio existente del ecosistema marino, ya que a ciertas concentraciones pueden ser tóxicos para las especies que se exponen a ellos.

Los metales, al ser no biodegradables, sufren un ciclo ecológico global en el cual las aguas son sus principales vías y llegan a ejercer efectos negativos debido a que pueden causar graves daños a nivel celular, dada su capacidad para desnaturalizar proteínas, ser incorporados a la cadena alimenticia al ser asimilados por el fitoplancton y organismos filtradores, provocando graves alteraciones ecológicas y biológicas, no solo al ecosistema, sino a los seres vivos, ya que se van acumulando en diferentes órganos del sistema. <sup>[3]</sup>

La capacidad que tienen los metales pesados para formar complejos con la materia orgánica es lo que le permite fijarse en los tejidos de los organismos expuestos, provocando que se almacenen y acumulen a través del tiempo. [3]

Las zonas costeras y las islas del territorio venezolano son lugares atractivos para el desarrollo del turismo y de la pesca, por lo que debería mantenerse la limpieza de sus aguas y un ambiente marino saludable. Sin embargo, las actividades industriales y urbanas han provocado un desequilibrio severo en este medio. Por tal razón, la evaluación del contenido de metales pesados en los organismos acuáticos, específicamente en los peces, se realiza con la finalidad de verificar la contaminación proveniente de dichas actividades y sus efectos sobre la calidad de las aguas y el ambiente marino.

Resultados de estudios sobre el contenido de metales pesados en *Abudefduf saxatilis* de la isla La Tortuga y del Parque Nacional Mochima realizados en el 2010, mostraron efectos de la contaminación proveniente de la industria petrolera y de la industria del cemento, obteniéndose concentraciones no esperadas de Ni, Cr, Pb, Cd, y Hg en el músculo [4] y concentraciones mayores a las permitidas de Cd, Hg y Pb en las capas externas de los otolitos de dicho espécimen. [5]

El estudio propuesto en esta tesis se enfoca en el seguimiento del impacto ambiental de la contaminación de las industrias mencionadas en la misma zona del país, evaluando el contenido metálico en el músculo de ejemplares de la misma especie capturados el año posterior, 2011.

## I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La contaminación puede tener origen natural o antropogénico. La contaminación antropogénica proveniente de las actividades industriales se origina por la emisión de sustancias que representan un riesgo potencial para el medio ambiente, viéndose agudizada por las industrias químicas, metalúrgicas y papeleras, cuyas sustancias tóxicas presentes son difícilmente biodegradables y precisan de un tratamiento intenso para eliminarlas. [6]

Los vertidos industriales poseen contaminantes orgánicos e inorgánicos como As, CN, F y particularmente metales pesados, siendo algunos muy tóxicos tanto para la fauna y flora como para el hombre, ya que se introducen en la cadena alimenticia global y tienen la característica de acumularse en el organismo hasta alcanzar concentraciones letales, debido a su adsorción y quelatación con la materia orgánica. [6]

### 1.1.- Metales pesados

Los metales pesados no tienen una definición precisa si se tiene en cuenta las propiedades físico-químicas de los elementos, especialmente las propiedades iónicas que especifican la capacidad de acomplejamiento y las propiedades biológicas. Sin embargo Tiller en 1989 [7], refiere el término “metal pesado” a aquellos metales de la tabla periódica cuyo peso específico en forma elemental es superior o igual a  $5\text{gr/cm}^3$  o cuyo número atómico es superior a 20, excluyendo generalmente a los metales alcalinos y alcalino-térreos, identificando como metales pesados más importantes: Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn. Junto a estos metales, hay otros elementos químicos que, aunque son metaloides, se suelen clasificar como metales pesados por presentar orígenes y comportamientos asociados similares, como es el caso del As, Sb y Se. [7]

En los seres vivos, los metales pesados se clasifican en esenciales y no esenciales, aunque el límite entre ambos no está claramente delimitado y la lista de elementos biológicamente importantes aumenta con el tiempo. Se reconocen como elementos esenciales al Co, Cu, Fe, Mn, Mo y Zn, como elementos beneficiosos al Cr y Ni y a elementos como el Cd, Hg, As y Pb se consideran que no tienen ninguna función biológica y son altamente tóxicos. [8]

La ausencia de los metales causa enfermedades, mientras que su exceso causa intoxicaciones, afectando negativamente el crecimiento y reproducción de los organismos, por lo que es importante mantener las concentraciones de los mismos en sus valores óptimos y aceptables para garantizar el equilibrio y bienestar de los seres vivos y su entorno.

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 por exposición a una cantidad baja repetidas veces durante cortos plazos. La exposición crónica a estos metales lleva, a menudo, a una acumulación órgano específico, que compromete la fisiología de ese órgano. Los cuatro metales pesados As, Cd, Hg y Pb, no son particularmente tóxicos como elementos libres en su forma condensada, sin embargo, los cuatro son peligrosos en forma catiónica por su afinidad con el azufre y también enlazados a cadenas cortas de átomos de carbono, lo que afecta a las enzimas y provoca alteraciones biológicas. [8]

En la Tabla 1 se muestran los efectos de algunos metales pesados sobre la salud del ser humano y los niveles recomendados en agua potable.

**Tabla 1.** Principales contaminantes metálicos en el agua, efectos sobre la salud y fuentes comunes de contaminación. [9]

<b>Elemento</b>	<b>NMC* mg L<sup>-1</sup></b>	<b>Posibles efectos en la salud por exposición que supere el NMC*</b>	<b>Fuentes comunes de contaminación del agua potable</b>
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.	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.

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

Los efectos negativos que tienen los metales pesados en la biota acuática, se deben básicamente a que pueden ser acumulados, transformados en la cadena alimenticia, y ser liberados como formas químicas severamente tóxicas, al no ser química ni biológicamente degradables, pues una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. [10]

La concentración de un metal que se puede encontrar en un individuo, depende de la biodisponibilidad del metal en el medio, así como del balance entre la captación y excreción del metal que realiza el organismo. De este modo, la porción de los metales que es retenida por el organismo es usualmente transferida a los niveles tróficos más altos, ya que su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales

contaminados pueden provocar síntomas de intoxicación en el hombre, además de generar impactos sobre el medio ambiente. <sup>[10]</sup>

## **1.2.- Emisión de metales pesados por las industrias**

Se entiende por medio ambiente a todo lo que rodea a un ser vivo. Entorno que afecta y condiciona especialmente las circunstancias de vida de las personas o de la sociedad en su conjunto. Es decir, no se trata sólo del espacio en el que se desarrolla la vida, sino que también comprende seres vivos, objetos, agua, suelo, aire y las relaciones entre ellos, así como elementos tan intangibles como la cultura. El efecto que produce una determinada actividad sobre el ambiente se denomina impacto ambiental. <sup>[11]</sup>

Todas las actividades realizadas por el hombre contribuyen a la contaminación de todos los componentes del medio ambiente de una u otra forma característica, viéndose afectado directamente el aire, los suelos, los cuerpos de agua, la flora y la fauna. <sup>[11]</sup>

Las actividades industriales realizadas en las costas marinas generan contaminación directa sobre el mar. En la zona de estudio, Edo. Anzoátegui, se encuentran particularmente actividades de las industrias petroleras y cementeras, en conjunto con los terminales portuarios, asociados a cada una de ellas. A continuación se muestra información sobre estas industrias.

### **Industria Cementera**

La industria del cemento incluye instalaciones con hornos que emplean el proceso húmedo o seco para producir cemento a partir de piedra caliza, y las que emplean agregado liviano para producirlo a partir de esquisto o pizarra. Se utilizan

hornos giratorios que elevan los materiales a temperaturas de 1400°C. Las materias primas principales son piedra caliza, arena de sílice, arcilla, esquisto y óxidos de tiza. Se agrega sílice, hierro y aluminio en forma de arena, arcilla, bauxita, esquisto, mineral de hierro y escoria de alto horno. Se introduce yeso durante la fase final del proceso. <sup>[12]</sup>

La gran temperatura que alcanza el horno de una cementera es fundamental en el proceso y permite destruir los compuestos orgánicos, mientras que las trazas de los metales pesados se integran en la estructura de clínker (producto intermedio necesario para la fabricación del cemento) con enlaces químicos muy estables. <sup>[9]</sup>

Para lograr mantener la temperatura de los hornos se utilizan como combustible pinturas, neumáticos, cajas de baterías, tintas, solventes, residuos de la industria petrolera y aceites residuales, incluidos aceite de cárter, fluidos de transmisión y refrigerantes, residuos que se queman para generar la energía calórica sin tener un gasto adicional, pero son residuos que contienen metales pesados tóxicos como Pb, As, Cd, Zn y Hg. <sup>[12]</sup>

Los contaminantes hídricos de esta industria se encuentran en los derrames del material de alimentación del horno y el agua de enfriamiento del proceso. El escurrimiento y el líquido lixiviado de las áreas de almacenamiento de los materiales y de eliminación de los desechos son fuente de contaminantes para las aguas superficiales y freáticas. <sup>[12]</sup>

Los metales, al no ser destruidos en los incineradores, pasan a través de la chimenea al medio ambiente, a menudo en formas que los vuelven más peligrosos que como estaban cuando entraron al horno. <sup>[12]</sup>

Así, las plantas de cemento pueden producir un impacto ambiental negativo por el manejo y almacenamiento de los materiales, molienda y emisiones durante el enfriamiento del horno y la escoria (partículas o “polvo del horno”). [12]

En Venezuela existe una organización industrial dedicada a la fabricación, comercialización y transporte de cemento, yeso, concreto y sus agregados. La industria fue fundada y constituida como C.A. Venezolana de Cementos por un grupo de empresarios venezolanos el 23 de Septiembre de 1943. En el año 1989 la industria adoptó la forma de sociedad anónima de capital autorizado (S.A.C.A.), para luego en 1994 convertirse en filial de Cemex (Cementos Mexicano). En el 2007 se declaró de utilidad pública y de interés social las compañías cementeras Cemex, Holcim (transnacional Holandesa que compró Cementos Caribe) y Lafarge (transnacional Francesa que compró Venezolana de Cementos Táchira) mediante publicación en Gaceta Oficial N°5.886, por cumplir actividades estratégicas para el desarrollo de la Nación. Holcim y Lafarge firmaron un Memorando de Entendimiento para la transferencia de sus acciones al Estado Venezolano, sin embargo Cemex al negarse a la publicación, fue expropiada en agosto del 2008. Finalmente en el 2012 se establece que la Empresa del Estado, bajo la forma de Sociedad Anónima denominada Cemex Venezuela, S.A.C.A., se denominará Venezolana de Cementos S.A. [13]

Actualmente, Venezolana de Cementos S.A. cuenta con cuatro plantas cementeras: planta Lara ubicada en Barquisimeto estado Lara, instalada en 1945; planta Mara ubicada en Maracaibo estado Zulia, instalada en 1947; planta Pertigalete ubicada en el estado Anzoátegui, instalada en 1949; y planta Guayana ubicada en Puerto Ordaz estado Bolívar, adquirida en 1993. [13]

La planta Pertigalete está ubicada en la costa del municipio Guanta, en la zona de Pertigalete, Edo. Anzoátegui. Limita al norte con el mar Caribe, al sur con la

carretera nacional Guanta-Cumaná, al este con el tramo Arapo y al oeste con Pamatacualito en el estado Anzoátegui. Está compuesta de dos plantas Pertigalete I y Pertigalete II, las cuales poseen una capacidad anual de producción en el orden de los 3 millones de toneladas métricas de clínker. <sup>[13]</sup>

Pertigalete I comenzó operaciones en 1949, cuenta con cinco hornos y el proceso de producción se realiza por vía húmeda; Pertigalete II fue inaugurada en 1973, es la mayor de todas las plantas de la organización y el proceso se realiza por vía seca. Además la planta Pertigalete cuenta con una planta de yeso, donde se fabrica actualmente yeso tipo I. <sup>[13]</sup>

En la Tabla 2 se muestra el porcentaje de producción de los hornos implantados en las dos plantas de cemento de Pertigalete para el año 2010.

**Tabla 2.** Porcentaje de producción de las plantas de Pertigalete para el 2010 <sup>[13]</sup>

	Pertigalete I					Pertigalete II	
N° de Horno	1	2	3	4	5	6	7
Producción, %	-	80	60	75	100	70	70

Todos estos hornos presentan problemas con los filtros electrostáticos, pero el caso más grave lo presenta el horno 2 y el horno 3, ya que tienen las cámaras fuera de servicio, éstas son los compartimientos donde se atrapan las partículas de polvo, las cuales están saliendo libremente al ambiente agudizando la contaminación. Para el año 2011 de los siete hornos, solo se encontraba en mantenimiento el horno N° 6, mientras que los demás trabajaban con un porcentaje de producción del 70% aproximadamente. <sup>[13]</sup>

## Industria Petrolera

La explotación de petróleo y gas natural tiene efectos ambientales específicos que dependen de la ubicación de los yacimientos y de las técnicas utilizadas para extraer los productos brutos. Los impactos provocados en las distintas fases del proceso de la industria petrolera son los siguientes:

*Exploración.* Los impactos ambientales de esta fase son la deforestación, erosión, ruido, pérdida de biodiversidad, creación de estancamiento de aguas y represas, contaminación de las aguas de los ríos, lagunas y esteros con desechos químicos, crudo y desechos domésticos de los campamentos; filtración de tóxicos a través del suelo y por consiguiente, contaminación de aguas freáticas o del subsuelo, poniendo en peligro a las napas de agua dulce y las aguas superficiales vecinas. <sup>[14]</sup>

Dentro de esta fase se encuentra la perforación, que requiere del lodo o fluido de perforación, que es un líquido preparado con gran cantidad de aditivos químicos, que se bombea al pozo productor para actuar como lubricante. Los lodos y fluidos son altamente contaminantes ya que contienen los cortes de perforación, metales pesados y otros fluidos del pozo. <sup>[15]</sup>

*Explotación.* En esta fase se generan las aguas de producción, las cuales se componen de aguas de formación, que son aquellas que provienen de las formaciones geológicas y que se obtienen normalmente durante la extracción del petróleo, y aguas de inyección que se contaminan al inyectarlas a un yacimiento petrolero. Estas aguas son altamente contaminantes, por lo que representan un alto riesgo para la fauna, flora, suelos, fuentes de agua y el ser humano. Por ello existen restricciones para su manipulación y/o deposición. <sup>[14]</sup>

Las aguas de producción son un contaminante ‘ideal’, pues esencialmente tienen la misma gravedad específica del acuífero y son fácilmente mezclables con el agua fresca, por lo que constituyen, hoy en día, el principal pasivo ambiental de la industria petrolera para la contaminación de cuerpos de agua, tanto superficiales como subterráneos. [15] En la Tabla 3 se muestra la composición química de las aguas de producción.

**Tabla 3.** Composición química de las aguas de producción que se genera en la fase de explotación del petróleo. [15]

Composición química de las aguas de Formación		
	Compuesto	Características
Sales	Ca, CN, Mg, Mn	Cada compuesto tiene diferentes niveles máximos
	Na	Se elimina a concentraciones de 150-180.000 mg L <sup>-1</sup> Esta agua no es apta ni para el consumo humano ni animal y es letal para las plantas.
	Cl	No son aptas para consumo humano. Son el componente mayor de estas aguas, y las que le hacen enormemente corrosivas.
	S	El nivel máximo aceptado de sulfitos es de 0.5 mg L <sup>-1</sup> . Matan los peces, causan el mal olor y sabor del agua.
Gases	CO, CO <sub>2</sub> , SH <sub>2</sub>	Disminuyen la posibilidad de sobrevivencia de los peces en el agua, lo que aumentará la desnutrición de la población de la zona.
Metales Pesados	Ba, Hg, Ar, Se, Sb, Cr, Cd, Ni, Co, Pb, Mn, V y Zn	Su concentración debe ser inferior a 1 mg L <sup>-1</sup> . Se acumulan en peces y moluscos y pasan a la cadena alimenticia.
Radioactivos	<sup>90</sup> Sr <sup>226</sup> Ra	Se pueden acumular en los peces y moluscos.
Hidrocarburos aromáticos	Benceno, Xileno, Tolueno	La EPA acepta 0,5 mg L <sup>-1</sup> en agua potable. Se recomienda ausencia.
Hidrocarburos poli cíclicos	Antraceno, pireno, fenantreno, benzopirenos	Por su alto riesgo de producir cáncer la tolerancia es 0.

*Transporte y Almacenamiento.* Esta fase del proceso interfiere con actividades agropecuarias, erosión, escurrimiento y sedimentación como resultado de la construcción de oleoductos y movimientos de tierra para caminos de acceso, subestaciones y depósitos, alteración de los patrones hidrológicos (drenaje y levantamiento de capas freáticas), remoción de suelos y vegetación, pérdida de

hábitats de organismos por el derecho de vía de los oleoductos/gasoductos, interrupción de corredores ecológicos, conflictos de uso de la tierra, ruido, deforestación, la contaminación de aguas y suelos y pérdida de biodiversidad debido a los derrames.<sup>[14]</sup>

Precisamente, los derrames son la constante de la actividad petrolera, los cuales producen la mayor contaminación, debido a que los crudos están compuestos por hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos policíclicos, gases de azufre y metales pesados, que terminan en los cuerpos de agua.<sup>[15]</sup>

Cuando ocurren los derrames, una práctica común es la quema del crudo, lo cual genera otra fuente de contaminación, ya que se producen humos (hollín), CO, CO<sub>2</sub>, óxidos de azufre y de nitrógeno, metales pesados e hidrocarburos aromáticos por la combustión incompleta, que se incorporan en las aguas de los mares. <sup>[15]</sup>

*Refinación.* En esta fase se separan los diferentes hidrocarburos de los que se compone el petróleo, sea individualmente o en conjuntos similares, mediante los procesos de destilación, desintegración y purificación.

Los principales impactos ambientales son la contaminación de los recursos hídricos (freáticos y superficiales) debido a los efluentes y aguas de enfriamiento o al escurrimiento de las pilas de desechos que pueden contener aceites y grasas, amoníaco, compuestos fenólicos, sulfuros, ácidos orgánicos, Cr, Ni, Cd y Pb; la disminución de reservas locales de agua por los altos requerimientos de agua para los procesos; la remoción de suelos y vegetación; la contaminación atmosférica causada por emisiones gaseosas (hidrocarburos, CO, óxidos de azufre y nitrógeno, partículas, etc.); y la producción de grandes cantidades de desechos sólidos.<sup>[15]</sup>

En el estado Anzoátegui, las refinerías o instalaciones petroleras desarrolladas en las costas son: PDVSA Guaraguao, Refinería Puerto La Cruz, Refinería El Chaure y el Complejo Petroquímico José Antonio Anzoátegui (Petrozuata). En el sur del estado se encuentra la Faja Petrolífera del Orinoco, específicamente los campos Junín y Carabobo que comprenden bloques ricos en petróleo pesado y extra pesado, para su explotación.

La Refinería de Puerto la Cruz es uno de los centros de procesamientos de crudo más importante de PDVSA e integra un circuito de manufactura del petróleo extraído en los campos de los estados Monagas y Anzoátegui. El manejo de estos volúmenes de producción requiere de 129 tanques de almacenamiento con capacidad para 13,5 millones de barriles de crudo y productos. Las refinerías el Chaure y PDVSA Guaraguao, son industrias que también se encargan de procesamiento del petróleo para obtener productos más livianos, como gasolina y nafta, entre otros. <sup>[16]</sup>

En el Complejo de Jose, ubicado entre Barcelona y Píritu, operan las empresas mixtas que desarrollan actividades en la Faja Petrolífera del Orinoco, y sirve de asiento a las operaciones de los diferentes mejoradores de crudo extra pesado en la franja norte costera del estado Anzoátegui. La materia prima que se procesa proviene de los campos de explotación ubicados en el sur del estado Anzoátegui y Monagas. En los espacios del Complejo, se han instalado las plantas de mezclados de crudos de Petrolera Sinovensa y los diferentes complejos mejoradores: Pdvsa Petropiar, Pdvsa Petrocedeño, Pdvsa Petromonagas y el Mejorador G/D José Antonio Anzoátegui. Las plantas mejoradoras producen adicionalmente, al final del proceso, toneladas de coque de petróleo y azufre, como subproductos, de los cuales un 30% es transportado a las refinerías del estado y a las del occidente del país y un 70% es exportado. Igualmente, dentro del Complejo se encuentra Pdvsa Gas que cuenta con unidades de compresión y fraccionamiento en conjunto con las unidades del Sistema Criogénico. <sup>[16]</sup>

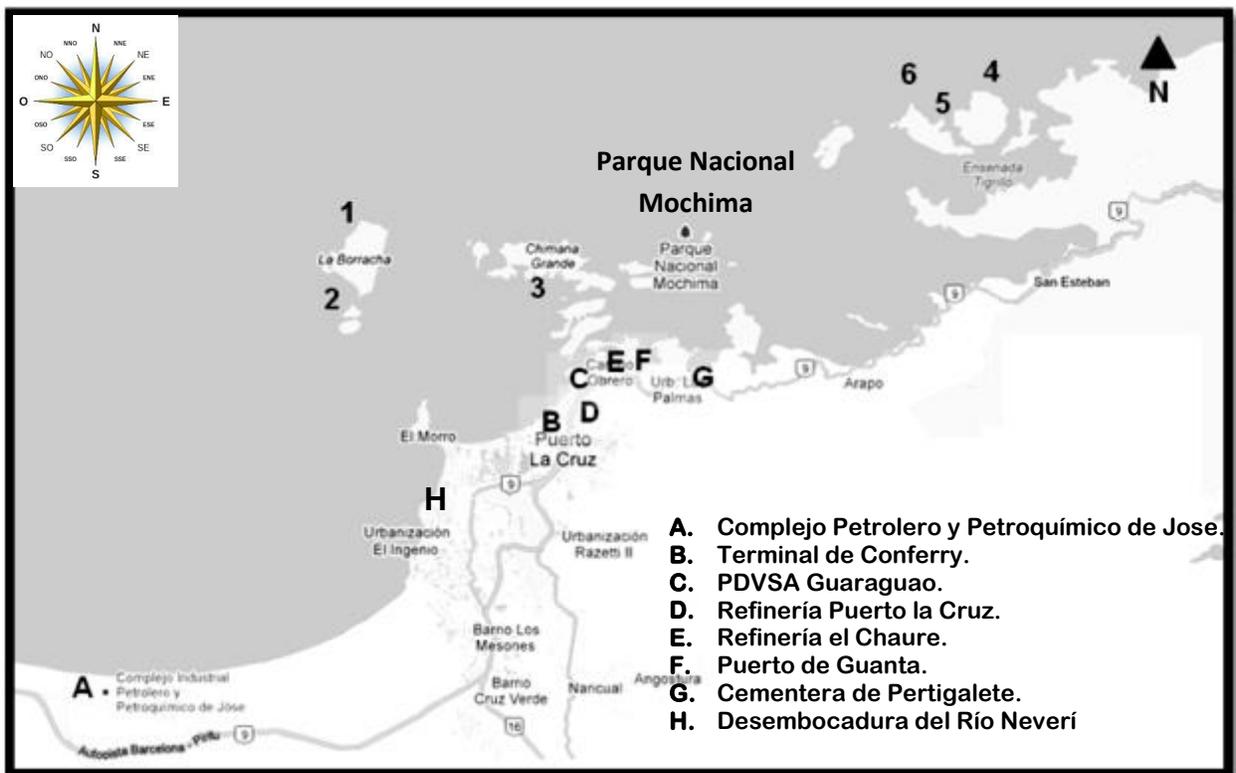
El coque de petróleo es un subproducto que se obtiene en los procesos de refinación de petróleo crudo y constituye esencialmente el llamado “fondo del barril”. El coque de petróleo está cobrando importancia como combustible industrial, ya que resulta atractivo como sustituto de gas natural y de combustóleo por el ahorro que se puede generar. Además se emplea para la fabricación de ánodos de grafito, luego de una fase de preparación. La calidad del coque de petróleo se caracteriza por su poder calorífico, composición química, contaminantes y sus propiedades físicas. Sin embargo, la primera preocupación en los proyectos de conversión de coque de petróleo se refiere a los efectos de emisión de óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y metales (V, Ni y Ti), contaminantes tóxicos que son provenientes del crudo destilado. <sup>[17]</sup>

## **Puertos**

Los puertos constituyen un conjunto de las estructuras acuáticas y terrestres destinadas al tráfico naval, así como a las actividades de carga y descarga que ocurren en ellos. Se incluye además, los establecimientos industriales estrechamente vinculados a los terminales marítimos que son destinados a la transformación o mejora de mercancías o materias primas (por ejemplo empresas pesqueras). Todas estas estructuras provocan, con su instalación y operación, alteraciones de las condiciones del entorno natural. <sup>[18]</sup>

En Venezuela existen 6 puertos principales: Maracaibo y Guaraño en el occidente del país, La Guaira y Puerto Cabello en la zona central y los puertos de Guanta y Puerto Sucre, ubicados en el oriente de Venezuela. Siendo todos estos puertos públicos comerciales.

En el Estado Anzoátegui las facilidades portuarias asociadas a las empresas e industrias petroleras y cementeras son: el Terminal de Almacenamiento y Embarques Marinos de Jose (TAEJ) y Terminales de Oriente Jose (TOJ) de los cuales se sirven las empresas que conforman el Complejo Criogénico de Jose para el manejo y exportación de coque y azufre; el Terminal Marino de Guaraguao para PDVSA Guaraguao, Refinería Puerto la Cruz y Refinería el Chaure; el puerto de Guanta para el transporte de los productos de la industria cementera; y el Terminal de Conferry que se encarga del transporte público hasta el Estado Nueva Esparta.<sup>[17]</sup> En la Figura 1 se muestra la ubicación de las principales fuentes antrópicas en la zona de estudio.



**Figura 1.** Mapa de ubicación de la actividad industrial y marítima en el Estado Anzoátegui. <sup>[19]</sup>

### **1.3.- 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 si bien están muy interrelacionados, han sido clasificados en dos grupos: factores abióticos y bióticos.<sup>[20]</sup>

Los factores abióticos, se pueden subdividir en:

*Factores inherentes al metal*, entre los cuales se menciona la naturaleza del metal, su estado químico, su abundancia de disponibilidad en el medio, estabilidad y biodisponibilidad en el sistema natural.<sup>[20]</sup>

*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.<sup>[20]</sup>

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 4.

**Tabla 4.** Influencia de los factores abióticos sobre la biodisponibilidad y movilidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos. [20]

<b>Factores abióticos</b>	<b>Influencia en los metales pesados</b>
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 más solubles las formas inorgánicas.
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 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, incluyen la intervención de la actividad metabólica de los microorganismos 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 medio ambiente. Debido a la acción de algunas cepas bacterianas (mecanismo de detoxificación) o a las de algunos organismos bentónicos detritívoros pueden aparecer en el medio, especies metálicas más o menos móviles, tóxicas y bioasimilables para la biota de niveles tróficos superiores que las pre-existentes. De esta manera, la acumulación de algunos metales puede asociarse a la biodegradación de ligandos orgánicos que forman complejos organometálicos solubles. [20]

#### **1.4.- Contaminación del medio marino**

La contaminación del medio marino queda definida en el texto de la Convención de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar como “la introducción por parte

de hombre, directa o indirectamente, de sustancias o energía en el medio marino y sus estuarios, que produce o puede producir efectos nocivos y daños a los recursos vivos y a la vida marina, peligros para la salud humana, obstrucción a las actividades marítimas, incluidas la pesca y otros usos legítimos del mar, deterioro de la calidad del agua de mar para su uso seguro y deterioro de los lugares de recreo". [21]

El mar posee una alta capacidad de autodepuración y es un medio poco favorable para el desarrollo de la mayoría de los organismos patógenos. Los cambios biológicos debidos a la contaminación en el medio marino, ocurren en todos los niveles de organización, desde molecular hasta nivel de comunidad.

Los metales pesados que aparecen en el mar tienen su origen en dos fuentes: el drenaje natural de zonas continentales que aporta metales provenientes de la erosión, meteorización y transporte de las rocas o sedimentos que los contienen, por lo que, dependiendo de la litología circundante y los efluentes se tendrá una concentración determinada de estos metales; y los vertidos de origen antropogénico por vía atmosférica y terrestre, que son residuos de actividades industriales, (vertidos directos de aguas residuales), 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. [20]

El medio acuático puede ser dividido en tres compartimentos principales: agua, sedimentos y organismos vivos. Los elementos metálicos naturalmente presentes en el medio ambiente o introducidos artificialmente por las actividades humanas se reparten en estos compartimentos en función de diferentes mecanismos de naturaleza química, física o biológica. Los intercambios entre estos compartimentos estarán influenciados por las variaciones de los factores

ecológicos abióticos o bióticos y por las variaciones del débito fluvial según las estaciones y fluctuaciones climatológicas. [22]

### **1.5.- Bioacumulación y biomagnificación**

La bioacumulación es el proceso de acumulación de sustancias químicas en los organismos vivos, de forma que estos alcanzan concentraciones más elevadas que en el medio ambiente o en los alimentos. Las sustancias propensas a la bioacumulación alcanzan concentraciones crecientes a medida que se avanza en el nivel trófico de la cadena alimenticia (biomagnificación). En función de cada sustancia, esta acumulación puede producirse a partir de fuentes abióticas (suelo, aire, agua), o bióticas (otros organismos vivos). [23]

La descarga de contaminantes a los sistemas hídricos, que proviene en su mayoría de las industrias mineras y de refinerías de petróleo, altera el ecosistema ya que los organismos acuáticos comienzan a bioacumular metales pesados, entre otros contaminantes. Esto se debe a que estos contaminantes son hidrofóbicos y por lo tanto, se acumulan en tejidos grasos de los animales. [23]

La medida de la bioacumulación química se expresa generalmente en la forma de un factor de bioacumulación (BAF) o de bioconcentración (FBA), término que describe la probabilidad de una concentración química en los organismos, cuando el compuesto está en el medio ambiente, relacionando la concentración del producto químico en el organismo (CB) y el agua (CW), incluyendo la absorción en la dieta. [23]

Los organismos vivos dotados de la capacidad de absorber del ambiente determinadas sustancias y almacenarlas en el interior de sus propios tejidos sin eliminarlas mediante procesos metabólicos se denominan bioacumuladores. La

utilidad principal de este tipo de organismos es la de biomonitores, ya que por medio de su monitoreo es posible evaluar el grado de contaminación de los ecosistemas en todos los niveles de la organización biológica, analizando factores como la presencia de metales pesados, hidrocarburos, otras sustancias tóxicas y elementos radiactivos. [23]

A nivel del ecosistema acuático, los peces fueron los primeros biomonitores utilizados en los protocolos de evaluación eco toxicológico y aún sigue siendo de elección como especies centinelas, principalmente cuando se trata de sistemas en desequilibrio y contaminados por metales pesados, debido a su capacidad de acumularlos en sus órganos, generando un efecto de bioconcentración. [24]

La caracterización de los peces, por tanto, resulta muy importante porque los resultados son reconocidos como una buena herramienta para la toma de decisiones en materia ambiental y como índices de la calidad del medio acuático, capaces de indicar diversos niveles de degradación y de definir el éxito de restauración de los ecosistemas acuáticos. [24]

### **1.6.- Metales pesados en peces**

Los metales pesados pueden entrar en los peces por tres posibles vías: a través de las branquias, considerada como la vía más directa, a través de la ingesta de comida, y por último a través de la superficie corporal. [25]

La acumulación de los metales pesados en los peces depende de la afinidad que tengan los metales con los diferentes órganos, siendo el hígado, riñón y branquias donde se acumulan preferentemente por ser filtros fisiológicos del individuo. El músculo también es un órgano afín a los metales pero en menor proporción, sin embargo es seleccionado como muestra por la facilidad de análisis

y es sobre su contenido que se determinan los factores de bioacumulación y se establecen los valores de concentración máxima permitida por las agencias ambientales. [25]

Existen diferentes factores que afectan la acumulación metálica en los peces, entre los cuales podemos mencionar: la vía de entrada, ya que hay tóxicos que son principalmente absorbidos de los alimentos y del agua respirada; la dieta y hábitos alimenticios, que son condicionados por cambios estacionales, en particular, las precipitaciones que afectan la concentración de metales pesados solubles presentes en el agua; el pH del agua influye en la determinación de la proporción del metal total que está en forma catiónica, que es la que generalmente se considera tóxica para las especies piscícolas; la concentración de sales en el agua; la concentración de materia orgánica disuelta, que reduce la cantidad de metal libre en el agua por la formación de complejos DOM-metal pesado; y diferencias Interespecíficas, donde las diferencias de acumulación entre especies parecen estar relacionada con el estatus trófico que ostentan. [25]

Es importante mencionar que los metales pesados como el Cu, Fe y Zn son esenciales para el metabolismo de los peces, mientras que otros, como el Hg, Cd y Pb no tienen ningún papel biológico conocido en su sistema y por el contrario son tóxicos. Para el metabolismo normal de los peces, los metales esenciales se deben tomar a partir de agua, alimentos o sedimentos. Sin embargo, similar a la ruta de los metales esenciales, los no esenciales también son absorbidos por los peces y se acumulan en sus órganos. [26]

### **1.7.- 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 aguas, sedimentos, 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 electrónica, sólidos (disueltos y en suspensión), oxígeno disuelto, dureza, pH y alcalinidad, entre otros. [27]

En los sedimentos se pueden realizar dos tipos de determinaciones: la concentración total de metales, que proporciona una evaluación del nivel de contaminación, y la especiación o estudio de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal, que suministra información respecto a la biodisponibilidad en unas determinadas condiciones medio-ambientales. [26]

Para la escogencia de una especie de pez o planta acuática como biomonitor de un sistema se debe evaluar la facilidad de identificación de la especie, que sea de fácil muestreo, de distribución cosmopolita, con asociación a varios datos auto ecológicos, de importancia económica como recurso o perjuicio, ser fácilmente cultivables en el laboratorio y presente baja variabilidad, entre otras variables. [27]

Para la determinación de metales pesados presentes en niveles traza en muestras de tejidos de peces se emplean técnicas analíticas de elevada sensibilidad, debido a las concentraciones en los 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 As, Bi, Hg, Sb y Se, se emplean las Espectrometrías de Absorción Atómica (AAS) y de Fluorescencia Atómica (AFS) con generación de Vapor Frío (CV) y generación de Hidruros (HG). [27]

El nivel de contaminación de metales pesados en un sistema acuático, por lo general, se lleva a cabo mediante la comparación del contenido metálico

determinado en los tejidos de los peces, con los valores máximos permitidos, establecidos por organismos nacionales e internacionales.

En Venezuela, el contenido de metales en peces para consumo humano se encuentra regulado por las normas nacionales: COVENIN 1087, para Sardinias en Conserva <sup>[28]</sup> y COVENIN 1766, para Atún en Conserva <sup>[29]</sup>. Entre los organismos internacionales que regulan estos parámetros en peces se encuentra el Codex Alimentarius, según Alinorm 93/18 <sup>[30]</sup>, la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO) <sup>[31]</sup> y la Comisión de Alimentos de la unión Europea <sup>[32]</sup>, como se muestra en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Normas Nacionales e Internacionales que rigen el contenido metálico en músculo de peces para consumo humano.

Normas	Nombre	Especie	Elementos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )							
			Cu	Cr	Cd	Zn	Fe	Ni	Pb	Hg
Nacionales	COVENIN*	Sardina (1087) <sup>25</sup>	10	NR	0,5	-	-	NR	2	0,1
		Atún (1766) <sup>26</sup>	10	NR	0,1	-	-	NR	2	0,5
Internacionales	FAO*	Peces <sup>28</sup>	10	-	1	-	-	-	2	0,5
		Comisión de Alimentos de la Unión Europea. 104/2000 <sup>29</sup>	-	-	0,1	-	-	-	0,03	-
		Codex Alimentarius Peces <sup>27</sup>	NR	NR	0,1	NR	NR	NR	0,3	0,5

\* Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN); Food and Agriculture Organization (FAO).

### Determinación de metales pesados en ambientes marinos

En la Tabla 6 se resumen algunos trabajos que se han realizado a nivel internacional, para monitorear la contaminación del ambiente marino y lagos empleando diferentes organismos como biomonitores.

**Tabla 6.** Metales pesados en diferentes especies de peces.

Zona de estudio	Especie	Muestra	Técnica	Elementos	Referencia
Golfo de Aqaba (Jordania)	<i>Abudefdu saxatilis</i> , <i>Mulloidichthysauriflama</i> , <i>Parupenuscyclostomus</i> , <i>Polysteganus</i> <i>coeruleopunctatus</i> <i>Thalassor na sp.</i>	Músculo, hígado, branquias gónadas estómago	FAAS	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn.	Ahmad H., (2008). <sup>[33]</sup>
Lago Beymelek (Antalya/Turquia)	<i>Lithognathusmormyrus</i> , <i>Liza aurata yramada</i> , <i>Chelonlabrasus</i> , <i>Mugilcephalus</i> , <i>Sparusaurata</i> .	Músculo piel branquias	ICP-OES	Cu, Zn, Mn, Fe, Mg, Ni, Cr, Co y B.	Uysal K., (2008). <sup>[34]</sup>
Golfo de Guayaquil (Ecuador)	<i>Mytellastrigata</i> <i>Ostreacolumbiensis</i>		ICP-AES	Cd y Pb	Valarezo M., (2010) <sup>[35]</sup>
Distintas zonas costeras (Portugal)	<i>Solea solea</i> , <i>Solea senegalensis</i> , <i>Platichthys flesus</i> , <i>Diplodusvulgaris</i> <i>Dicentrarchus labra</i>	Músculo	FAAS	Cu, Zn, Cd y Pb.	Vasconcelos R. (2011). <sup>[36]</sup>
Golfo Pérsico (Irán)	Especies pelágicas: <i>ScomberomorusCommerson</i> . Especiesdemersales: <i>Nemipterusjaponicas</i> , <i>Epinepheluscoioides</i>	Músculo	Extracción “stripping”	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Zn.	S. Siavash Saei-Dehkordi. (2011). <sup>[37]</sup>
Ciudades de Iquitos, Nauta y Requena (Perú)	<i>Lisa</i> , <i>Boquichico</i> , <i>Paco</i>	Músculo	CV AAS	Fe, Cu, Cd, Pb, Cr, Zn	García D. y Alva-Astudillo M., (2013) <sup>[38]</sup>

En el territorio Venezolano también se han realizados estudios de contaminación por metales pesados en ambientes marinos, con la finalidad de evaluar el impacto que generan las diferentes actividades industriales ubicadas en las zonas costeras a este medio y poder tomar las medidas preventivas para mantener el equilibrio.

Los estudios de sedimentos que se han realizado en las costas orientales venezolanas (Tabla 7) han determinado que las concentraciones de metales pesados superan los valores máximos permitidos para este tipo de muestra,

**Tabla 7. Metales pesados en sedimentos de ambientes acuáticos marinos del oriente de Venezuela**

Zona de Estudio	Muestra	Técnica	Elemento	Concentración*			Conclusión	Referencia
Laguna de Unare (Edo. Anzoátegui)	Aguas y Sedimentos	FAAS		<u>Aguas</u>	<u>Sedimento</u>		Las concentraciones de los metales en las aguas fueron bajas, mientras que en el sedimento, sobrepasan los niveles considerados como contaminantes,	Márquez, A. et al (2008) <sup>[39]</sup>
			Fe	0,104-0,53	NR			
			Mn	0,004-0,06	516,37			
			Cu	0,002-0,028	127,49;			
			Cr	0,004 -0,012	51,69			
			Ni	ND - 0,011	52,41			
			Zn	ND - 0,001	1,51			
			Cd	NR	41,13			
			Pb	NR	29			
Golfo de Cariaco (Edo. Sucre)	Sedimentos Superficiales	FAAS	Cd	LD - 5,0			Los metales en los sedimentos superficiales derivan, de fuentes geológicas y su enriquecimiento es cónsono con la meteorización natural de la corteza terrestre. El ecosistema puede ser catalogado como ligeramente contaminado. Cu, Zn, Ni, Mn y Pb estuvieron asociados con la matriz aluminosilicatada del sedimento y asociados con materia orgánica y sulfuros.	Fuentes M. V., et al,(2010) <sup>[40]</sup>
			Pb	1,79 - 60,41				
			Cu	ND- 42,18				
			Zn	25,13 - 104,57				
			Mn	66,31 - 80,29				
			Ni	3,29 - 24,58				
Bahía de Río Caribe, (Edo. Sucre)	Sedimentos superficiales	AAS	Cd	1,74			El factor de enriquecimiento para Cd, Zn y Pb, revela la influencia de los vertidos domésticos e industriales en la zona.	Rojas, M. (2013) <sup>[41]</sup>
			Zn	32,71				
			Cu	11,26				
			Cr	8,74				
			Fe	14527,76				
			Mn	87,07				
			Ni	17,88				
			Pb	13,61				
Río Neverí (Desembocadura)	Sedimentos finos	-		Oeste	Cercano	Boca	El río Neverí en su desembocadura presenta una pobre calidad ambiental, debido al alto contenido de Cromo y Níquel. La contribución de esta fuente se observa en las estaciones cercanas en el medio marino.	Hernández, I y colab. (2008) <sup>[42]</sup>
			Pb	<5	<5	<5		
			Ni	15	16	16		
			Cr	13	13	10		
			V	27	7	16		
Río Neverí Puente Caracas Puente Monagas Puente Naricual	Sedimentos finos			Car.	Mon.	Nar.	Ninguno de los efluentes en tratamiento mostró completa conformidad con los requerimientos de la Norma. Es preocupante la presencia de metales como Hg y Cd que aunque pudieran ser puntuales, requieren de una supervisión mas exhaustiva por los efectos tóxicos que generan estos metales.	
			Pb	<5	<5	<5		
			Ni	40	46	38		
			Cr	27	32	25		
			V	57	55	48		
Quebrada Hoces Bocas arribas Bocas abajo	Sedimentos finos			Arriba	Abajo			
			Pb	<5	<5			
			Ni	15	7			
			Cr	13	7			
			V	27	8			
			Cd	<1	<1			
			Cu	<5	<5			
			Hg	<0,1	<0,1			
Isletas	Sedimentos finos			Entre	Oeste			
			Pb	<5	<5			
			Ni	11	11			
			Cr	10	12			

\*Concentraciones expresadas en mg kg<sup>-1</sup>

**Tabla 8.** Metales pesados en organismos de ambientes acuáticos marinos venezolanos.

Zona de Estudio	Muestra	Técnica	Elemento	Concentración *		Conclusión	Referencia	
Ensenada de Turpialito, Golfo de Cariaco, (Edo. Sucre)	Gónadas y músculo aductor, <i>P. perna</i>	FAAS	Zn	<u>Gónada</u> 65,97	<u>Músculo</u> 167,75	Los metales esenciales se acumulan en mayor proporción que los no esenciales tanto en la gónada, como en el músculo, Sin embargo el Cr y Ni presentaron valores de concentración elevados, sobrepasando los niveles estándar establecidos; hecho que se vincula con el efecto contaminante de vertederos industriales de las zonas aledañas.	Castillo, I. et al (2005) <sup>[45]</sup>	
			Fe	61,23	158,69			
			Mn	1,39	-			
			Cd	2,51	4,60			
			Cr	3,42	7,49			
			Ni	7,02	5,76			
			Cu	6,61	7,17			
			Pb	3,69	9,76			
Guayacán, Península de Araya (Edo. Sucre)	<i>P. Viridis</i>	FAAS	Zn	28,54		Los valores de los metales están por debajo de los valores permitidos.	Lemus, M., et al(2008) <sup>[46]</sup>	
			Cu	2,64				
			Cd	1,20				
			Cr	0,87				
			Pb	0,41				
El Morro De Puerto Santo (Edo. Sucre)	Bivalvos <i>P. Perna</i> y <i>P. Viridis</i>	ICP-OES yCV-AAS	Zn	<u><i>P. Perna</i></u> 22,66	<u><i>P. Viridis</i></u> 17,58	Notable contaminación de las especies de bivalvos de los metales pesados tóxicos Cr, Pb, Cd y Hg, lo cual afecta a la localidad porque están siendo consumidos por la población.	Arroyo, R. (2011) <sup>[47]</sup>	
			Fe	21,45	14,06			
			Cu	15,58	6,88			
			Pb	12,84	5,87			
			Cr	8,98	5,47			
			Ni	8,58	5,30			
			Cd	8,50	4,75			
			Hg	1,08	2,22			
Costas del Edo. Sucre: Chacopata-Guayacán (CG) Rio Caribe (RC) San Antonio del Golfo (SAG)	<i>P. viridis</i>	ICP-OES	Zn	<u>CG</u> 51,33	<u>RC</u> 37,7	<u>SAG</u> 7,20	Las concentraciones de Zn, Cr y Cd en <i>P. viridis</i> de CG posiblemente se deben a las actividades humanas y no a causas naturales. La mayoría del Zn es adicionado durante actividades industriales como la minería, la combustión de carbón y residuos, y el procesamiento del acero. Mientras que los valores de Cu y Fe encontrados en <i>P. viridis</i> en SAG pueden encontrarse asociados a la disponibilidad del metal.	Zapata, E. et al (2012) <sup>[48]</sup>
			Cu	8,17	8	11,11		
			Cd	5,58	5,67	0,08		
			Cr	5,84	0,12	3,60		
			Fe	103,18	1,36	138,41		
			Pb	0,12	51,1	< 0,01		
Las Minas y La Crucita en la Isla de Cubagua, (Edo. Nueva Esparta)	Tejidos de Bivalvo ( <i>Lima scabra</i> )	FAAS	Cr	<u>Las</u> 0,501	<u>La</u> 0,272	Las concentraciones de Cr, Fe, Ni, Pb y Cd no superaron los límites de referencia establecidos para el consumo animal y humano.	Cedeño, A. (2011) <sup>[49]</sup>	
			Fe	32,69	41,44			
			Ni	1,242	0,872			
			Pb	0,195	0,280			
			Cd	0,285	0,610			
Boca de Aroa (Edo. Falcón) Playa Chocolate (Edo. Miranda) El Hatillo (Edo. Anzoátegui)	Bivalvo ( <i>Tivelmactr oides</i> )	ICP-OES	Cd	<u>B. Aroa</u> 3,67	<u>P. C</u> 4,39	<u>Hatillo</u> 3,68	Las especies examinadas presentan características diferentes frente a la bioacumulación de metales y podrían ser utilizados como potenciales indicadores para investigar la contaminación por metales trazas.	Alfonso J.A., et al (2008) <sup>[50]</sup>
			Cr	2,51	3,67	2,69		
			Cu	26,32	26,20	24,70		
			Ni	11,63	13,26	11,75		
			V	1,31	1,21	4,03		
			Zn	78,13	87,89	80,62		

\* Concentraciones expresadas en mg kg<sup>-1</sup>

**Tabla 8.** Metales pesados en organismos de ambientes acuáticos marinos venezolanos.

Zona de Estudio	Muestra	Técnica	Elemento	Concentración *			Conclusión	Referencia
Los Pozones (Edo. Falcón)	Bivalvo ( <i>C. rhizophorae</i> )	ICP-OES	Cd	L.P	I.B	I.L		
Isla Buche (Edo. Miranda)			Cr	3,68	2,5	1,0		
Isla Larga (Edo. Carabobo)			Cu	2,69	2,4	1,7		
			Ni	24,70	38,00	40,00		
			V	11,75	1,70	1,51		
			Zn	4,03	-	-		
				80,62	-	-		
Lagunas Costeras Bocaripo y Chacopata (Edo. Sucre)	Tejidos blandos de Cangrejo ( <i>C. Ornatus</i> )	FAAS	Zn Fe Mn Cu Cr Cd Pb Ni				Los valores no exceden los niveles máximos recomendados, por tanto el <i>C. ornatus</i> procedente de las lagunas Bocaripo y Chacopata acumula en tejidos blandos los metales tóxicos Pb, vía cadena trófica, y Cd, desde la solución.	Pérez, M., et al (2007) <sup>[51]</sup>
Playa Caicara, (Edo. Anzoátegui)	Tejidos de Guacuco ( <i>T. Mactroides</i> )	ICP-OES	Cu Zn Cd Al Pb		60,05 117,95 2,42 186,50 25,31		Las altas concentraciones de Zn, Cu pueden derivarse de la contaminación por la planta de fraccionamiento y por los aportes del río Neverí. La variación en la concentración de Zn, Cu, Al, Cd y Pb puede ser estacional, influenciado el ingreso de metal principalmente por periodos de lluvias.	Rodríguez, W. (2010) <sup>[52]</sup>
Caimancito y Chacopata (Edo. Sucre)	Pepitonas, Arca zebra ( <i>M. Arcidae</i> )	ICP	Mg Cu Mn Mo Ni Fe		128,195 1,122 0,507 0,736 0,614 13,757		Los valores obtenidos de concentraciones están por debajo de los máximos permitidos por lo tanto son aptos para el consumo humano.	Lanza, V. et al (2011) <sup>[53]</sup>
Laguna de Unare (Edo. Anzoátegui)	Peces y Crustáceos	FAAS	Pb Cd Zn		0,16 0,04 17		Los niveles son mayores en los habitantes del interior de la laguna evidenciando fenómenos de bioacumulación. La investigación confirman un progresivo deterioro ambiental de la laguna y de las especies ícticas de este ecosistema que son comercializadas por las poblaciones aledañas a la laguna.	Márquez, A. et al (2008) <sup>[39]</sup>
Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga (Edo. Anzoátegui)	Tejidos de pez Sargento Mayor ( <i>Abudefduf Saxatilis</i> )	ETAAS CV-AFS FAAS	Cd Cr Cu Hg Ni Pb		0,06 ± 0,04 0,09 ± 0,09 0,9 ± 0,4 0,5 ± 0,3 0,10 ± 0,09 0,2 ± 0,2		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 serian responsables de las emisiones de Hg, Pb y Cd en la zona este y las emisiones asociadas al empleo de la gasolina en base a Pb, distribuiría este elemento en ambas zonas mediante escorrentías desde la costa.	Pérez, O. (2012) <sup>[4]</sup>
Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga (Edo. Anzoátegui)	Otolitos de pez Sargento Mayor ( <i>Abudefduf Saxatilis</i> )	EDS SEM	Cd Cu Hg Pb Zn				La presencia de los metales en la capa externa de los otolitos muestra la biodisponibilidad de Pb, Hg y Cd en ambas zonas, donde presentan las concentraciones más altas.	Herrera, A., et al (2013) <sup>[5]</sup>

\* Concentraciones expresadas en mg kg-1

evidenciando que la Laguna de Unare (Edo. Anzoátegui) <sup>[39]</sup>, el Golfo de Cariaco<sup>[40]</sup> y Bahía de Río Caribe <sup>[41]</sup> ubicados en el Estado Sucre, están siendo impactadas negativamente por las actividades antrópicas.

En el estudio realizado por Hernández, I. et al (2008) <sup>[42]</sup>, donde realizaron un monitoreo desde Puerto Píritu hasta el Morro de Puerto de Puerto La Cruz en el Edo. Anzoátegui, que incluyó aguas, efluentes del complejo industrial de Jose y sedimentos marinos de la costa, del Río Neverí y dos quebradas importantes, se obtuvieron valores elevados de concentración para Ni y Cr, en función a las reportadas como permitidas en sedimentos por las Normas Internacionales (EPA: Ni <20 para muestras lacustres y NOAA: Ni= 20,9 y Cr= 81 y EPA: Ni= 19,6 y Cr= 36,3 para muestras marinas, expresados en mg kg<sup>-1</sup>) <sup>[43]</sup>, lo cual indica que el medio marino de esta zona estarían siendo impactados por la industria Petroquímica, considerando adicionalmente el aporte del Río Neverí cuyos sedimentos, antes de su desembocadura, se encontraron enriquecidos.

Adicionalmente un estudio de evaluación realizado en sedimentos del occidente del país, específicamente en la Bahía de Amuay (Edo. Falcón) <sup>[44]</sup>, mostró que la zona marina cercana a la Refinería de Amuay está afectada por altas concentraciones de Cu, Ni, Pb y Zn, con valores de 14,5; 45,4; 23,5 y 134,7µg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

En la Tabla 8 se muestra en resumen los trabajos realizados en organismos marinos en ambientes costeros venezolanos. Los resultados revelan que las muestras estudiadas (bivalvos) presentan contaminación de metales pesados, en mayor proporción con Cr, Cd, Pb y Zn en las zonas del Golfo de Cariaco <sup>[45]</sup>, El Morro de Puerto Santo <sup>[47]</sup>, Chacopata-Guayacán <sup>[48]</sup> y Playa Caicara <sup>[52]</sup>, ubicadas

en el Estado Sucre. Estas altas concentraciones fueron atribuidas a las descargas provenientes de las actividades industriales cercanas a estos lugares.

Por el contrario en la Península de Araya<sup>[46]</sup> y las lagunas costeras del estado Sucre<sup>[50]</sup>, la isla de Cubagua<sup>[49]</sup> y la zona occidental del país, las muestras de bivalvos no sobrepasaron los límites permisibles de concentración de metales, por lo que estas zonas parecen no haber sido afectadas por actividades antrópicas.

Un estudio realizado en la Laguna de Unare<sup>[39]</sup> con peces evidenció el fenómeno de bioacumulación que presenta ésta especie y la capacidad como biomonitor de contaminación por metales trazas.

En la mayoría de los trabajos reseñados, los autores comparan sus resultados con los valores máximos permitidos por diferentes organismos nacionales e internacionales.

## **1.8.- Zona de Estudio**

El Parque Nacional Mochima se extiende a lo largo de la costa marítima de Venezuela entre las ciudades de Puerto la Cruz y Cumaná. La isla de La Tortuga se encuentra frente la costa del Edo. Anzoátegui a 85 km de la Laguna de Unare y a 120 km del Edo. Nueva Esparta. (Ver Figura 2).

En el Estado Anzoátegui se desarrolla el turismo y la actividad pesquera, por lo que se debe preservar un ambiente marino saludable y en equilibrio. Sin embargo, la presencia de importantes industrias como la petrolera, cementera, puertos de elevada actividad (comercial, carga y descarga de crudo y derivados) y complejos urbanos, en la zona costera y en la isla de Margarita, conduce a la presencia de contaminantes: metales pesados, hidrocarburos y gases provenientes de las

aguas residuales de las industrias y de ríos contaminados que desembocan en este estado [41]. Por lo tanto es de importancia el monitoreo de la calidad del ambiente marino.



**Figura 2.** Mapa de ubicación del Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga [19]

### 1.9.- Especie empleada como biomonitor.

La especie en estudio utilizada como biomonitor es la especie *Abudefduf saxatilis*, comúnmente llamado Sargento Mayor, miembro de la familia Pomacentridae<sup>[54]</sup>, 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. También 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 20 m<sup>[55]</sup> (ver Figura 3).



**Figura 3.** Mapa de distribución de *Abudefduf saxatilis*.<sup>[54]</sup>

El Sargento Mayor vive en grupos grandes, de hasta cientos de individuos, en arrecifes de corales y en sus alrededores, así como en lechos de pasto marino y bancos de arena. Cuando son jóvenes suelen residir en distintos arrecifes a los de sus padres, lo cual evita que la población se concentre en un solo arrecife de una zona específica.<sup>[55]</sup>

Esta especie, crece hasta una longitud máxima de aproximadamente 23 cm y puede 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 y tunicadas pelágicas. Suelen nadar en mar abierto y, en estas ocasiones, también comen fitoplancton, plantas pequeñas, zooplancton, larvas de invertebrados y pequeños peces. En Venezuela ha sido reportada como una

especie frecuente y de elevada densidad de individuos para el Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga. <sup>[55]</sup>

En el año 2010 se realizaron dos estudios <sup>[4,5]</sup> de las concentraciones de metales en muestras de otolitos y músculo de *Abudefduf saxatilis* provenientes del Parque Nacional Mochima y la Isla la Tortuga (Tabla 8). Los resultados obtenidos en músculo mostraron que existe biodisponibilidad de metales pesados en las zonas de estudio, que la actividad petrolera impacta en mayor grado a la zona oeste con Ni, Cr y Pb, las actividades asociadas a la industria cementera serían responsables de las emisiones de Hg, Pb y Cd en la zona este y el Pb remanente de la emisión asociada al empleo de gasolina por décadas, distribuiría este elemento en ambas zonas, mediante escorrentías desde la costa. <sup>[4]</sup>

El estudio realizado mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de los otolitos de estos mismos ejemplares capturados, mostraron concentraciones mayores de Hg, Pb y Cd en la capa externa de los otolitos en la zona este de Mochima<sup>[5]</sup>, que concuerda con los resultados en músculo. <sup>[4]</sup>

En este trabajo se continuará con el estudio de Pérez O. (2012)<sup>[4]</sup> con la finalidad de evaluar el impacto de las actividades antrópicas para el año 2011.

## II. Objetivos

### 2.1. Objetivo general

- Evaluar el contenido de metales pesados en muestras de tejido de *Abudefduf saxatilis* procedentes del Parque Nacional Mochima e Isla la Tortuga, Edo. Anzoátegui, Venezuela.

### 2.2. Objetivos específicos

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

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

- Determinar la distribución del contenido de metales en la zona de captura y evaluar su posible origen.

- Determinar la variación del impacto ambiental de las empresas petroleras y cementeras de la zona, respecto a estudios previos.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1.- 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  $-50^{\circ}\text{C}$  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  $200^{\circ}\text{C}$ ), 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 Analytik Jena, Modelo Mercur. Este espectrómetro posee un auto-muestreador AS-52 y doble amalgama de oro, de empleo optativo.

- Espectrofotómetro de absorción atómica con llama marca Analytik Jena, 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 realizará mediante un nebulizador de lecho de impacto.

### **3.2.- Reactivos**

Se empleó estándares unielementales de 1000 mg L<sup>-1</sup>, marca Spex Certiprep de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn.

Los reactivos utilizados para la digestión total de las muestras, así como para el tratamiento previo a su análisis por CV-AFS fueron los siguientes: clorhidrato de hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH.HCl) al 98% p/p Marca Scharlau; peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 30%; ácido clorhídrico (HCl) al 35% p/p Marca Riedel de Haên; ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) al 65% p/p Marca Riedel de Haên; los ácidos fueron tetradestilados en un destilador de teflón; cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) (Certificado T142-500, Hg ≤ 0.005 ppm); bromuro de potasio (KBr) (Certificado P205-500, Hg ≤ 0.005 ppm) Marca Fisher Chemicals; y bromato de potasio (KBrO<sub>3</sub>), Marca Dowell.

### **3.3.- Metodología**

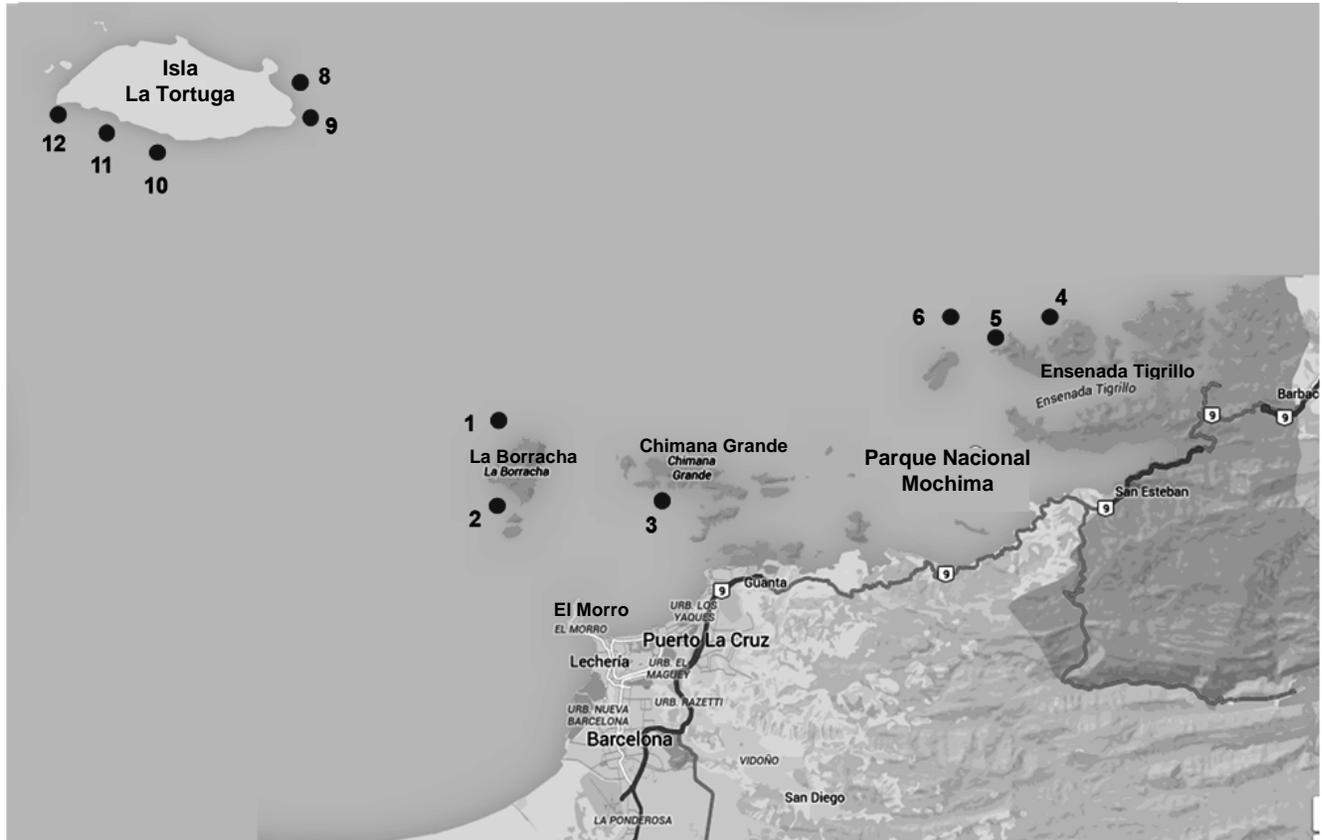
#### **3.3.1. Muestreo**

El muestreo fue realizado durante los meses de Junio y Agosto del año 2011 empleando equipos de buceo autónomos. La recolección de las muestras fue realizada por la Lic. Ana T. Herrera R <sup>[54]</sup>:

Las muestras fueron ejemplares adultos de la especie *Abudefduf saxatilis*. Una vez capturados los ejemplares, 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  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta su liofilización. En la Tabla 9 se muestra en detalle el muestreo realizado y localidad de muestreo; y en la Figura 4 se muestra la ubicación de las localidades de muestreo.

**Tabla 9.** Muestreo

Región	Localidad	Sitios	Coordenadas	Fecha	Nº de muestras
(1) Mochima	Oeste (1)	M1 (1)	10°14'59,0''N; 64°45'38,0''W	14/06/11	11
		M2 (2)	10°16'07,08''N; 64°45'00,6''W	14/06/11	10
		M3 (3)	10°16'58,7''N; 64°40'12,3''W	14/06/11	10
	Este (2)	M4 (4)	10°22'24,1''N; 64°24'15,8''W	09/06/11	10
		M5 (5)	10°22'32,6''N; 64°27'28,0''W	09/06/11	4
			10°22'32,6''N; 64°27'28,0''W	12/08/11	7
		M6 (6)	10°23'39,1''N; 64°26'51,6''W	09/06/11	6
			10°23'39,1''N; 64°26'51,6''W	12/08/11	7
(2) La Tortuga	Este (3)	T2 (8)	10°55'11,2''N; 65°12'57,0''W	11/06/11	1
		T3 (9)	10°54'27,3''N; 65°11'52,9''W	10/06/11	12
	Sur (4)	T4 (10)	10°53'37,9''N; 65°18'50,7''W	10/06/11	3
		T5 (11)	10°54'26,6''N; 65°21'40,1''W	10/06/11	13
		T6 (12)	10°54'55,2''N; 65°22'19,1''W	12/06/11	9
			<b>Número total de muestras</b>		



**Figura 4.** Mapa de ubicación del muestreo en el Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga <sup>[19]</sup>

### 3.3.2. Tratamiento de las muestras para su análisis químico

#### Liofilización de las muestras

Para la liofilización, las muestras congeladas de tejido se cortaron en trozos pequeños y colocaron en los recipientes de liofilización, donde se congeló con nitrógeno líquido, y posteriormente, fueron liofilizadas dejándose en vacío por 24 horas a  $-50^{\circ}\text{C}$  y aproximadamente 0,301 mbar. Posteriormente, fueron pulverizadas y almacenadas en bolsas plásticas rotuladas y colocados dentro de un desecador hasta su posterior disolución.

## Digestión de las muestras

El procedimiento de digestión total que se utilizó fue el siguiente: a 0,25 g de muestra se le añadieron 1,5 ml de  $\text{HNO}_{3(c)}$ , 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% y 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , se dejó reposar por 20 min. Posteriormente se terminó la digestión en un digestor de microondas. Por último se enrazó a 10 ml. Este procedimiento es una modificación del empleado por Aru, R <sup>[56]</sup>. El programa aplicado al digestor de microondas se muestra en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Programa de digestión empleado en el digestor de microondas <sup>[56]</sup>

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.

### 3.3.3.- Análisis químico de las muestras

Una vez en solución, las muestras, fueron analizadas para determinar el contenido de Cd, Cr, Cu, Ni y Pb mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (ET AAS); Zn 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).

### 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. [56] y Azualde, Z. [57] empleando como modificador químico 5 µg de Pd + 3 µg de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El volumen de inyección fue de 20 µL. En la Tabla 11 se muestra el programa general de calentamiento empleado en el equipo.

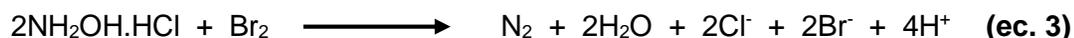
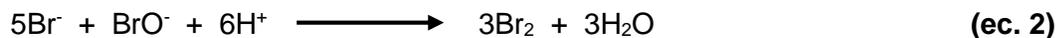
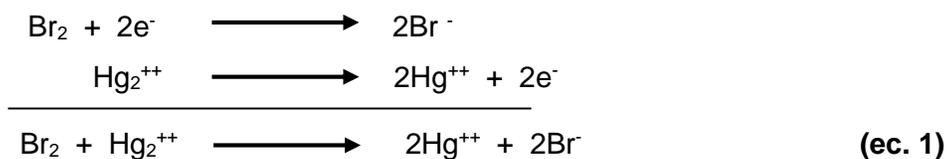
**Tabla 11.** Programa empleado en la determinación simultánea mediante ET AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de Rampa(seg)	Tiempo de Permanencia (seg)	Flujo de Ar (mL min <sup>-1</sup> )
Secado I	120	1	20	250
Secado II	130	5	20	250
Calcinado	550	10	20	250
Enfriamiento	30	1	2	250
Atomización	2300	0	5	--
Limpieza	2450	1	3	250

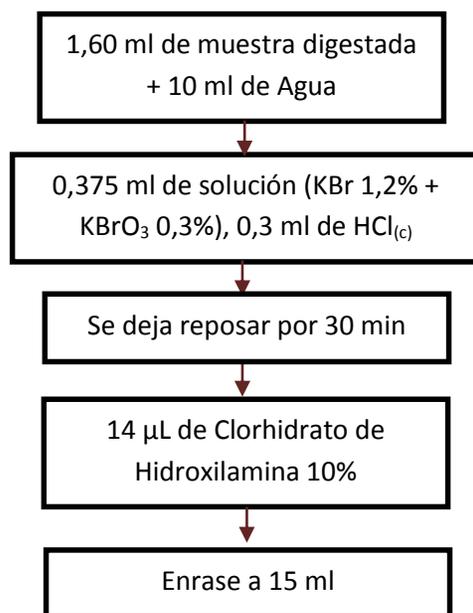
\*Tiempos de lectura: 2; 5,5; 4; 3,5 y 3 s para Cd, Cu, Cr, Ni y Pb, respectivamente.

### 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 frío. 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<sup>++</sup> (ec. 1). Esto se realizó empleando Br<sub>2</sub> como agente oxidante, que se genera mediante la mezcla KBr y KBrO<sub>3</sub> (ec. 2). El exceso de oxidante se eliminó con clorhidrato de hidroxilamina (ec. 3)



La mezcla (KBr 1,2% p/v + KBrO<sub>3</sub> 0,3% p/v) se preparó a partir de 0,278 g de KBrO<sub>3</sub> 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 NH<sub>2</sub>OH.HCl en 5 mL de agua). En la Figura 5 se muestra el procedimiento empleado en el tratamiento de la muestra para la determinación Hg total.



**Figura 5.** Esquema del tratamiento de la muestra para la determinación de Hg.

Las condiciones operacionales empleadas en CV-AFS se encuentran resumidas en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Condiciones de operación del CV-AFS\*

Flujo de Argón (L h <sup>-1</sup> )	5
Carga (loop) de muestra (μL)	1000
Reductor (2% p/v)	SnCl <sub>2</sub>
Solución de transporte (1,8% v/v)	HCl
Solución Limpiadora [0,7%:0,7%]	HNO <sub>3</sub> /HCl
Longitud de onda de la Lámpara	348 nm

\* Condiciones optimizadas por M. Palma. [58]

### **Análisis de Zn mediante FAAS**

El contenido metálico de Zn se determinó mediante FAAS, usando la mezcla acetileno-aire y las condiciones establecidas en el manual del equipo.

### **Intervalos de Concentración de Trabajo**

Los intervalos de concentración utilizados en la determinación de los elementos y la longitud de onda característica de cada elemento se encuentran presentados en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Intervalos de concentración de los patrones para las curvas de calibración.

<b>Elemento</b>	<b>Intervalo de Concentración</b>	<b>Longitud de onda (nm)</b>
Cd	0,4 – 1,5	228,8
Cr	1– 5	324,8
Cu	10 – 40	357,9
Hg	0,02 – 0,10	253,7
Ni	3 – 12	232,0
Pb	3 – 12	283,3
<b>Zn*</b>	<b>0,1 – 1,0</b>	<b>213,9</b>

\*Concentraciones en mg L<sup>-1</sup> y el resto en µg L<sup>-1</sup>.

### 3.4.- Lugar de trabajo

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

#### IV. Resultados y Discusión

La determinación de la concentración de los metales pesados en los tejidos de peces se realizó siguiendo las metodologías de análisis empleadas por Pérez O. (2012), quien las validó empleando una muestra certificada de referencia de tejido de ostras (NIST-1566b), tratada de manera análoga a la descrita en la sección de Tratamiento de Muestra para su análisis químico. Los resultados obtenidos por Pérez O. (2012) no presentaron diferencias significativas de los valores certificados ( $P \leq 0,05$ ).

Empleando dichas metodologías optimizadas, en este trabajo se obtuvieron las figuras de mérito que se presentan en la Tabla 14.

**Tabla 14.** Figuras de mérito de las metodologías de análisis empleadas

Elemento	LOD <sub>m</sub> Obtenido (mg Kg <sup>-1</sup> )	LOD <sub>i</sub> Obtenido pg	LOD <sub>i</sub> Reportado pg	<i>m</i> <sub>o</sub> Obtenida (pg)	<i>m</i> <sub>o</sub> Reportada (pg)	% R <sup>**</sup> (%)
Cd	0,0024	1,2	0,2	3,1	1,8*	114
Cr	0,0072	3,6	1	9,6	7*	95
Cu	0,026	13	7	29,5	20*	118
Ni	0,059			36,1	20	118
Pb	0,02	14	7,8	59,9	60*	100
Hg	0,0032			-	-	110

*m*<sub>o</sub>: masa característica. LOD<sub>i</sub> / LOD<sub>m</sub> Límite de detección instrumental (i) y de método (m).

\*Masa característica para análisis multielemental<sup>[59]</sup>. \*\* %R del método en el caso del Hg y %R instrumental para el resto de los elementos.

De acuerdo a estos resultados, la sensibilidad de la metodología de análisis mediante ET AAS, expresada en términos de la *m*<sub>o</sub> y el LOD<sub>i</sub>, es cercana a los valores reportados por el fabricante para dicha técnica analítica, operada en forma multielemental, observándose las diferencias como producto de las condiciones compromiso empleadas para el análisis multielemental (T<sub>cal</sub> y T<sub>atm</sub>)<sup>[60]</sup>. El %R<sub>i</sub>

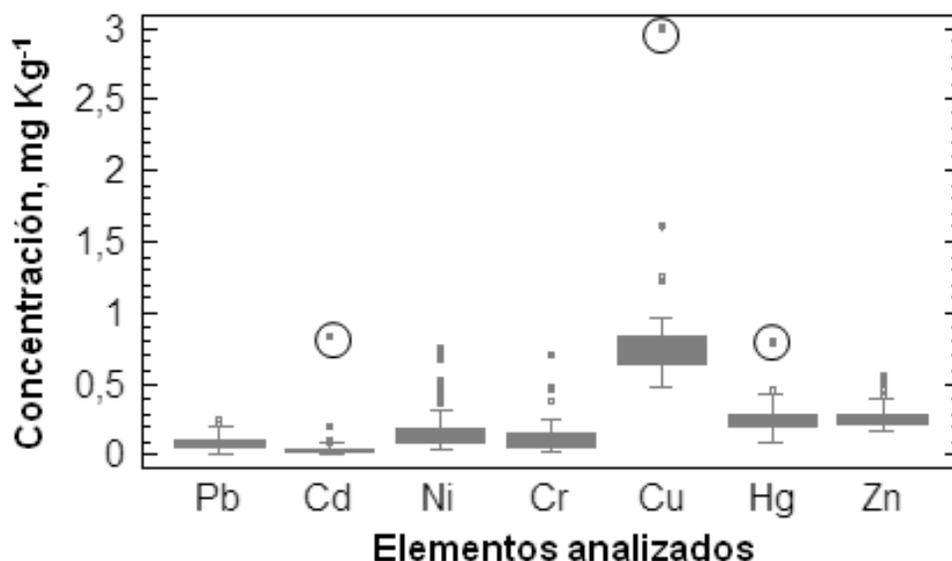
obtenido en ET AAS se encuentra en el intervalo 85-115%, aceptado para el análisis, lo cual implica que no hay efectos de la matriz que afecten el análisis cuantitativo mediante curva de calibración externa. El %R<sub>m</sub> obtenido para la determinación de Hg (110%) implica que el analito se conserva durante el proceso metodológico, lo cual garantiza la exactitud del método de análisis.

La precisión instrumental, evaluada por el coeficiente de variación (CV) de tres réplicas fue de 0,8-3% para las soluciones estándar y de 2-7% para una muestra de tejido. La homogeneidad de la muestra de tejido liofilizada, expresada como el CV del análisis independiente de cinco muestras de tejido, estuvo en el 13%. Estos resultados muestran que la liofilización y pulverización del tejido proporciona una muestra de homogeneidad aceptable, de acuerdo al tipo de muestra a analizar.

#### **4.1. Concentración de los metales en el tejido muscular de los peces**

Los resultados obtenidos en las muestras analizadas se muestran en la Figura 6, donde la concentración está expresada en mg kg<sup>-1</sup> para todos los elementos, excepto para el Zn que se expresa en mg kg<sup>-1</sup>x10<sup>-2</sup>, a efectos de situarlo en la misma gráfica. Es importante destacar que los resultados se presentan en base a peso seco, (Humedad: 44%). Con un círculo se señalan los valores considerados anómalos (Cu, M11 (3 mg kg<sup>-1</sup>); Cd, M48 (0,83 mg kg<sup>-1</sup>); y Hg, M29 (0,79 mg kg<sup>-1</sup>), los cuales fueron excluidos para determinar el intervalo y mediana de la población de datos (Tabla 15). En los análisis de agrupamiento, los datos anómalos fueron sustituidos por el valor promedio de la mediana de cada elemento para no alterar los resultados.

En el Apéndice 1 se muestran los valores de concentración en peso seco determinados en cada muestra analizada.



**Figura 6.** Gráfico de caja y bigotes de los elementos analizados.

**Tabla 15.** Concentración de los metales en peso seco en las muestras analizadas ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Elemento	Intervalo	Mediana
Cd	<LOD - 0,21	0,03
Cr	0,03 - 0,71	0,10
Cu	0,47 - 1,60	0,72
Hg	0,10 - 0,46	0,23
Ni	0,04 - 0,77	0,13
Pb	<LOD - 0,26	0,08
Zn	17,4 - 47,3	27

La concentración de los elementos en los tejidos siguió el orden  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd}$ . La mayor concentración de Zn y Cu se debe a que estos metales son esenciales para los peces, encontrándose asociados a una variedad de funciones biológicas.<sup>[61]</sup> Por ejemplo, el Zn es vital para el metabolismo de los lípidos, proteínas y carbohidratos, y componente esencial de más de 80 metaloenzimas, mientras que el Cu está íntimamente involucrado en el metabolismo del hierro y por lo tanto en la síntesis y mantenimiento de las células

rojas de la sangre, siendo además, componente esencial de numerosos sistemas enzimáticos de oxidación-reducción.<sup>[61]</sup> La concentración de Cd, Hg y Pb, elementos no esenciales y tóxicos, es mucho menor.

La variabilidad de la concentración de los analitos en la población estudiada es importante. Para los elementos esenciales Cu y Zn se observó la menor dispersión, debido a sus valores mayores de concentración (13% y 31%, respectivamente) y asociada a las variaciones típicas esperadas en una población natural, mientras que para el resto de los elementos la elevada variabilidad obtenida se asocia a la baja concentración y al efecto del lugar de origen de las muestras.

En la Tabla 16 se muestra la concentración en peso seco de los metales pesados obtenidos del análisis en tejidos de *Abudefduf saxatilis* del Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga para el año 2010 (realizado por Pérez, O (2012)), los obtenidos para el año 2011 (presente estudio) y los valores alcanzados en un estudio realizado con la misma especie en el Golfo de Aqaba (Jordania).<sup>[33]</sup> También se muestran las concentraciones obtenidas para otras especies de peces en estudios realizados en Venezuela (Laguna de Unare)<sup>[39]</sup> y en otros países, así como los valores de concentraciones máximas permitidas para cada elemento reportadas en regulaciones nacionales e internacionales.<sup>[28-32]</sup>

Al comparar las concentraciones obtenidas en peso seco en este trabajo y las obtenidas en peso seco por Pérez. O (2012)<sup>[4]</sup>: intervalo y mediana en mg kg<sup>-1</sup>, Cd (0,004-0,192, 0,05±0,05); Cr (<LOD-0,06, 0,06), Cu (0,28-1,94, 0,8), Hg (0,07-1,68, 0,5), Ni (<LOD-0,54, 0,07), Pb (<LOD-0,89, 0,1) y Zn (12,9-92, 35), no se encontraron diferencias significativas (95%), de acuerdo a los resultados de la prueba de contraste (Contraste Rápido de Tukey, P≥0,05).

**Tabla 16.** Concentraciones de metales en peces reportados en investigaciones y valores máximos permitidos por organizaciones nacionales e internacionales\*.

Lugar	Especie	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cita
Mochima e Isla la Tortuga***	<i>A. saxatilis</i>	0,017	0,06	0,40	0,13	0,07	0,04	15	Presente trabajo
Mochima e Isla La Tortuga***	<i>A. saxatilis</i>	0,03	0,03	0,4	0,3	0,04	0,06	20	Pérez, O. (2012) <sup>[4]</sup>
Laguna de Unare (Edo. Anzoátegui)**	<i>C. Spixii</i>	0,090±0,001	0,08±0,02	2,68±0,24	-	0,14±0,06	0,22±0,02	-	Márquez, A. et al (2008) <sup>[39]</sup>
	<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	-	1,30±0,47	-	ND	0,22±0,03	-	
Golfo de Aqaba** (Jordania)	<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) <sup>[33]</sup>
	Otros	0,5-1,7	1,0-9,0	0,8-1,7	-	1-5	1,5-8,3	-	
Distintas zonas Costeras (Portugal)**	<i>S. solea</i> ,	<LOD	-	1,0 -2,1	-	-	<LOD	14,0-59,0	Vasconcelos R. (2011) <sup>[36]</sup>
Golfo Pérsico (Irán)**	<i>S. Commerson.</i>	0,024-0,111	-	0,79-0,79	-	-	0,057-0,471	3,2-11,4	S. Siavash Saei-Dehkordi. (2011) <sup>[37]</sup>
Venezuela***	Atún	0,1	NR	10	0,5	NR	2	-	COVENIN 1766 <sup>[28]</sup>
	Sardina	0,5	NR	10	0,1	NR	2	-	COVENIN 1087 <sup>[29]</sup>
Naciones Unidas***	Peces	0,1	NR	NR	0,5	NR	0,3	-	Codex Alimentarius104/2000 <sup>[30]</sup>
Unión Europea***	Carne de pez	0,1	NR	NR	1,0	NR	0,3	-	Comisión Unión Europea <sup>[32]</sup>
Naciones Unidas***	Peces	0,5	NR	10	NR	NR	0,1	-	FAO <sup>[31]</sup>

\* Concentración en mg kg<sup>-1</sup>, \*\* Peso seco, \*\*\* Peso húmedo.

Las concentraciones determinadas en la Laguna de Unare en diferentes especies de peces marinos por Márquez y colaboradores (2008)<sup>[39]</sup> (Tabla 16) son comparables a las determinadas en el Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga en este trabajo para Pb y Cd, y comparables o mayores para Ni, Cr y Cu.

En la recopilación de Salazar-Lugo<sup>[26]</sup> se señalan los resultados de Marcano y Troconis (2001) quienes reportan una concentración en peso seco de Hg de  $0,65 \pm 0,11 \text{ mg kg}^{-1}$  en la especie *Haemulon plumieri* (Corocoro) y  $0,49 \pm 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$  en *Sardina pilchardus* (sardina) para la localidad de Punto Fijo; y concentraciones de Cd ( $0,056 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) y Pb ( $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$ ) para la especie *M. gainardiunus* en las costas de Cumaná, siendo estos resultados comparables a los obtenidos en ese trabajo.

En un estudio del 2009 realizado para monitorear la influencia industrial de Jose en el medio marino costero del oriente del país<sup>[42]</sup>, se mostró que los sedimentos analizados en la desembocadura del Río Neverí se encuentran fuertemente contaminados con Ni y Cr, metales provenientes de la descarga del rio y de la actividad petrolera que se desarrolla en el complejo Criogénico. El Río Neverí desemboca en el Mar Caribe en las costas de Maurica en Barcelona, localidad ubicada al oeste del Parque Nacional Mochima, donde sus aguas y sedimentos enriquecidos aportarían metales pesados al medio marino y afectar a la biota influyendo en las concentraciones observadas en los peces, tal como se ha obtenido en este trabajo.

Otros estudios realizados en las costas marinas de Venezuela en diversos organismos marinos preconcentradores como bivalvos y crustáceos, muestran valores comparables de Hg, de comparables a superiores de Cd y muy superiores para Pb (valores en Tabla 17) respecto a los obtenidos en el presente trabajo.

**Tabla 17.** Concentraciones de metales en organismos acuáticos reportadas a nivel nacional (revisión de Salazar <sup>[26]</sup>)\*.

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. rasiliensis</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	Mejillón ( <i>P. Viridis</i> )	2,5-5,7		0,022	
Chacopata	Mejillón ( <i>P. Viridis</i> )	0,03		0,433	Rojas de A, et, al.,(2002)
Rio Caribe	Mejillón ( <i>P. Viridis</i> )	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<sup>-1</sup>

Comparando los resultados obtenidos en Isla La Tortuga y Mochima con los determinados en otras localidades internacionales puede concluirse que en dichas regiones está menos afectada ambientalmente que el Golfo de Aqaba (Ahmad H. 2008) <sup>[33]</sup>, donde los valores reportados en tejido de *Abudedefduf saxatilis* son mayores para el Pb, Cd, Ni y Cr, y comparables para el Cu. Es importante destacar que en el Golfo de Aqaba se encuentran establecidas industrias de madera.

Los valores obtenidos son comparables a los señalados para Pb, Cd y Cu, y mayores para Zn en el Golfo Pérsico <sup>[37]</sup>, donde sus aguas sufren de contaminación

debido al transporte de petróleo, estimándose para el año 2000 un 40% de derrames para los 6000 petroleros que transitan anualmente por el Estrecho de Ormuz <sup>[62]</sup>. Los resultados obtenidos en Isla La Tortuga y Mochima son mayores para Cd y Pb, y comparables para Cu y Zn que los obtenidos en distintas zonas costeras de Portugal <sup>[36]</sup>.

La cercanía de los valores determinados para el Cu en diferentes especies de peces se relaciona con el carácter esencial de este elemento para ellos. De hecho, los valores obtenidos para este elemento en peces marinos en Venezuela (presente trabajo, Pérez O <sup>[4]</sup> y Márquez <sup>[39]</sup>) en diferentes especies también son comparables a los determinados en otras localidades internacionales como Portugal <sup>[36]</sup> e Irán <sup>[37]</sup>.

Las concentraciones obtenidas en las muestras se encuentran dentro de los valores máximos permitidos para Cd, Cu y Pb en las normativas nacionales COVENIN<sup>[28-29]</sup> y las internacionales. Para el Hg, las concentraciones determinadas son menores que el valor máximo permitido por la Comisión de Unión Europea<sup>[32]</sup>, por las normas COVENIN 1766<sup>[29]</sup> y el Codex Alimentarius,<sup>[30]</sup> sin embargo, el 87% de las muestras supera el valor establecido por la norma COVENIN 1087. <sup>[28]</sup>

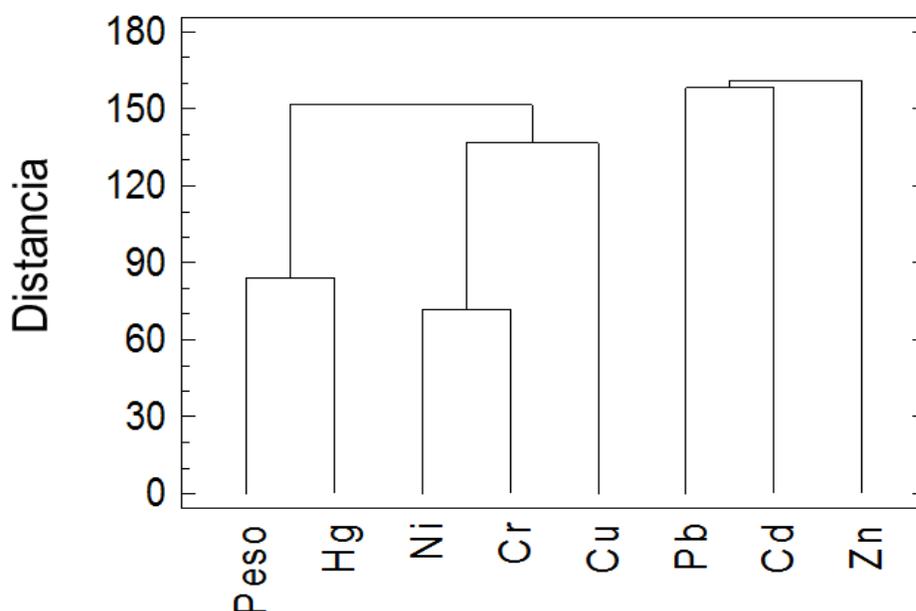
De acuerdo a estos resultados, en la zona en estudio existe un grado de biodisponibilidad del elemento tóxico Hg que repercute en la biota, por lo que el consumo de estos peces pudiera suponer un riesgo para la salud humana.

## 4.2. Distribución espacial de los elementos

La distribución espacial de los elementos se realizó aplicando diferentes técnicas de agrupamiento de las variables (Peso y Concentración de los analitos): análisis de clúster, correlaciones múltiples, análisis de componentes principales (PCA), análisis de factores (FA) y pruebas de contraste apropiadas a la data.

### 4.2.1. Análisis de “Cluster”

El Análisis de Clúster es un análisis preliminar de agrupamiento. El dendograma obtenido se muestra en la Figura 7, donde se observan dos cluster o grupos: un agrupamiento entre las variables Peso y Hg que se asocia a los elementos Ni, Cr, y Cu; y otro grupo que relaciona a los elementos Pb, Cd y Zn. El agrupamiento de los elementos indicaría una entrada común al organismo.



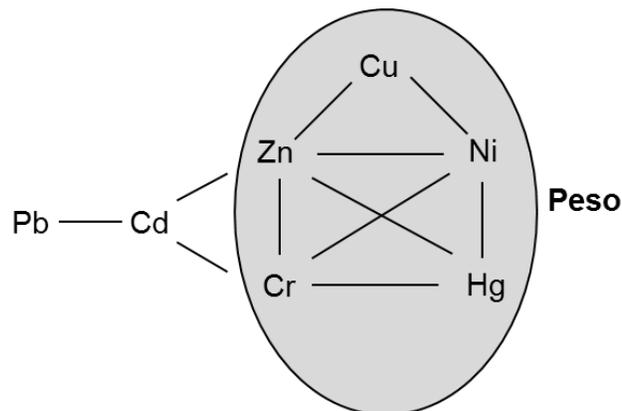
**Figura 7.**Dendrograma. Método del vecino más cercano Euclidiano cuadrado

Para el primer grupo la incorporación de los metales se infiere a través de la ingesta que presenta el organismo (pez), donde a mayor ingesta, el peso del mismo va a aumentar y por ende estará asociado una mayor cantidad de Hg, Ni y Cr. Mientras que el segundo agrupamiento da información de otra posible forma de incorporación, la cual puede ser a través de la respiración, exposición y dermis.

#### 4.2.2. Análisis de correlaciones múltiples

El análisis de correlaciones múltiples proporciona información de la correlación significativa entre todas las variables. La correlación entre las variables en estudio, en este caso la presencia de metales en los tejidos de los peces y su peso, puede dar información sobre la forma en que la especie incorpora los elementos y la presencia de bioacumulación.

El análisis de correlaciones múltiples empleando el coeficiente de Spearman como estadístico, realiza el análisis en base a los intervalos de la magnitud de las variables y en consecuencia es menos sensible a los datos anómalos.



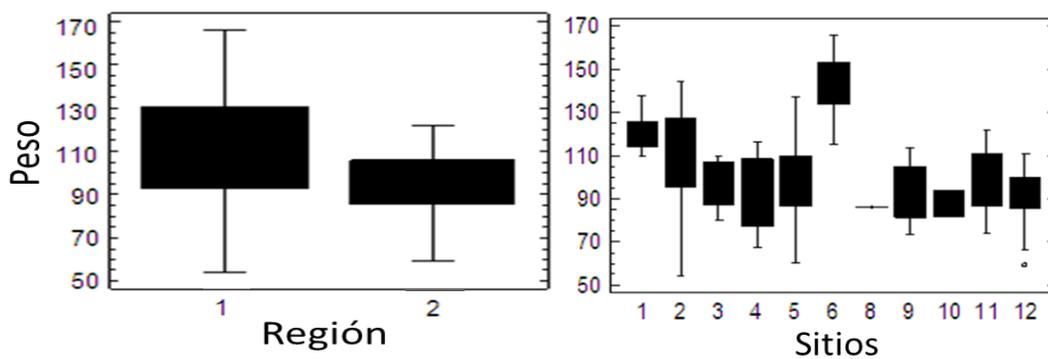
**Figura 8.** Correlaciones significativas obtenidas en la data.

De acuerdo a este análisis se obtuvieron correlaciones significativas ( $P \leq 0,05$ ) entre los elementos Cu, Cr, Ni, Hg y Zn con la variable (Peso), tal como se muestra en la Figura 8. En el Apéndice 2 se muestran los valores del coeficiente de Spearman y el valor P obtenidos en el análisis.

### Correlaciones Peso-Elemento

El Peso de los ejemplares capturados ( $N=103$ ) estuvo en el intervalo de 22,2-167,8 g, con una mediana de 101 g, y la población de datos no presentó un comportamiento normal. Esta data presentó diferencias significativas (95%) con los valores obtenidos en el muestreo previo realizado en el año 2010 en la misma zona (Pérez O., 2012) ( $N: 107$ ; intervalo: 54,1-165,7 g; mediana: 95 g).

Para la población de datos de la variable Peso, no se encontraron diferencias significativas entre Regiones ni entre Localidades, mientras que entre Sitios de captura si se observaron diferencias significativas ( $P \geq 0,05$ , Prueba de Tukey,  $T \geq 6$ , Sitio 6 y 2:  $T_{exp} = 6$ ). En la Figura 9 se muestran los gráficos de cajas y bigotes correspondientes. Con respecto a los Sitios se encontraron diferencias significativas entre el Peso de los Sitio 6 y 1 (Pesos mayores) en relación a los demás Sitios 3,4,5,8,9,10,11 y 12, los cuales mostraron diferencias significativas entre ellos.



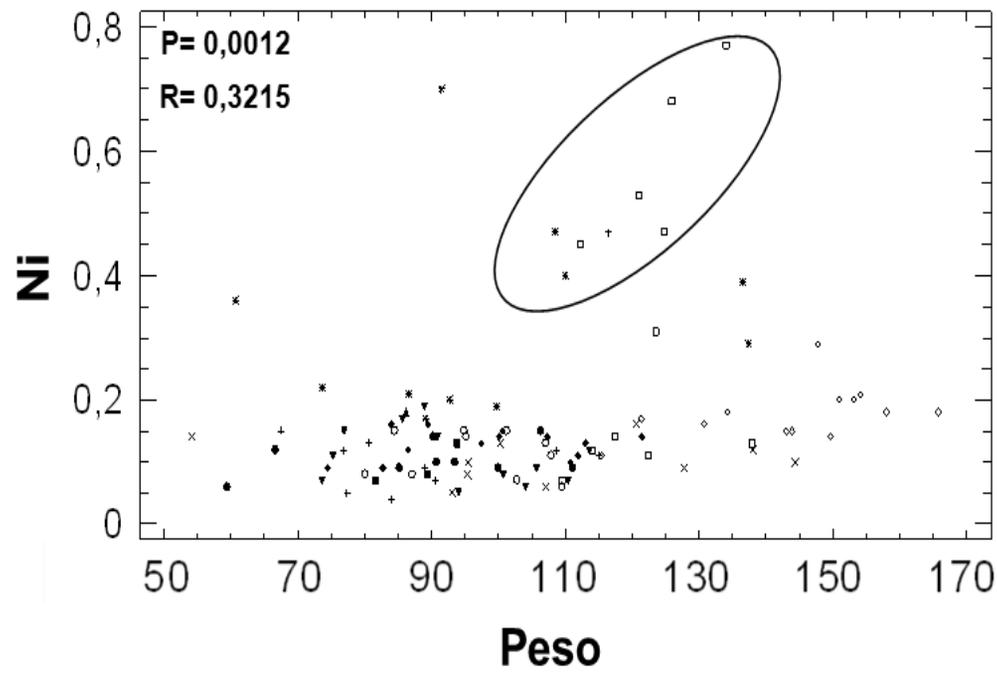
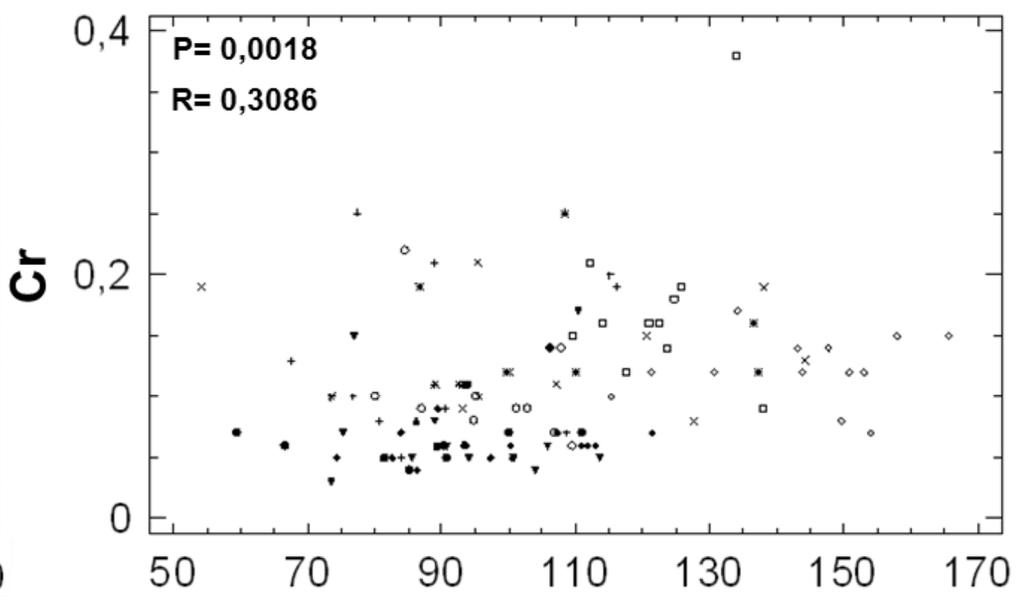
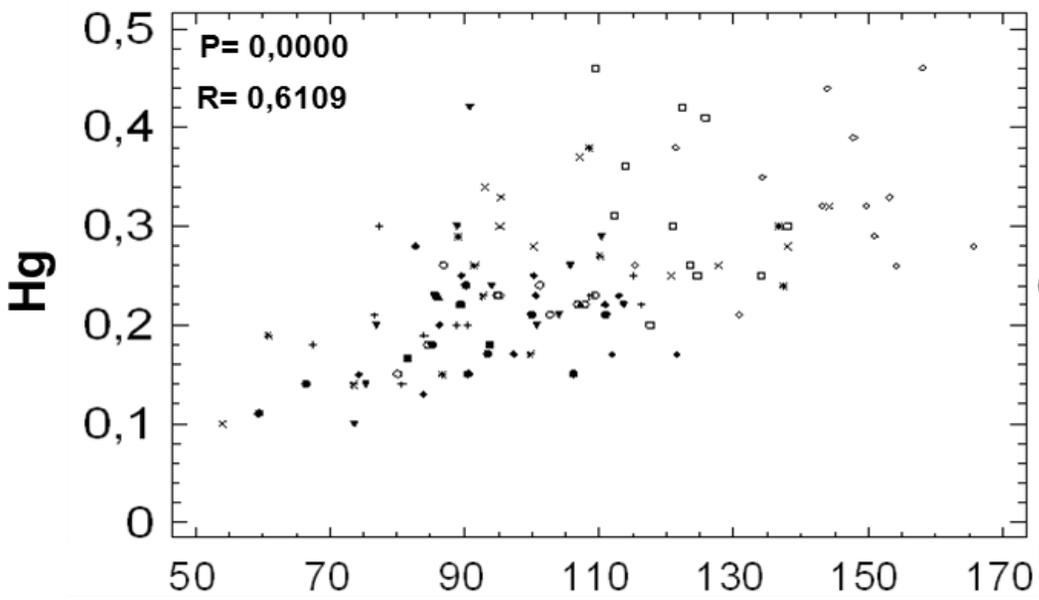
**Figura 9.** Gráfico de caja de bigotes para la variable Peso, por Región y Sitio.

Las correlaciones significativas obtenidas entre las variables Peso-Elemento fueron las siguientes: Hg ( $P=0,0000$ ); Ni ( $P=0,0012$ ); Cr ( $P=0,0018$ ); Zn ( $P=0,0066$ ); y Cu ( $P=0,0181$ ). De estas correlaciones se muestran las gráficas correspondientes en la Figura 10.

La variable Peso guarda estrecha relación con la concentración de los metales en los ejemplares, y en el caso de los metales tóxicos, la correlación positiva indica el proceso de bioacumulación que ocurre en la especie.<sup>[63]</sup>

La correlación positiva determinada entre el Peso y el Hg (Figura 10) muestra el aumento de la concentración del Hg con el Peso del ejemplar, observándose los valores máximos de concentración de Hg en la Región 1.

Dado que el Hg no es un elemento esencial, una vez depositado en el ambiente puede cambiar de forma (principalmente por metabolismo microbiano) convirtiéndose en especies mercuriales orgánicas que tienen la capacidad de acumularse en los organismos mediante ciclos biogeoquímicos e interacciones ecológicas complicadas y concentrarse en las cadenas alimentarias, especialmente en la cadena acuática, por consiguiente la tendencia observada en el gráfico es típica del proceso de bioacumulación. La concentración de Hg en peces de determinada especie tiende a aumentar con la edad y el peso, como consecuencia de la lenta eliminación de estas especies mercuriales y una mayor ingesta, debido a los desplazamientos en los niveles tróficos que suele haber a medida que el pez va creciendo (come cada vez más peces, y las presas son más grandes). Por eso, es común que los peces de mayor edad tengan en sus tejidos concentraciones de mercurio más altas que los peces más jóvenes de la misma especie.<sup>[64]</sup>



- Sitio
- 1
  - × 2
  - ◇ 3
  - + 4
  - \* 5
  - ◇ 6
  - ▲ 8
  - ▼ 9
  - 10
  - 11
  - 12

En el estudio realizado por Herrera, A. et al (2013) [2], mostró la biodisponibilidad de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn siendo determinados en el exterior de las capas de otolitos de *A. saxatilis* en los tejidos de los mismos ejemplares del Parque Nacional Mochima e isla La Tortuga, donde Pb y Hg presentaron las concentraciones más altas, lo que coincide la correlación existente entre el peso y la concentración de los elementos Hg, Zn y Cu obtenidos en este trabajo que indica la biodisponibilidad en la zona de estudio.

Para el Cr y el Ni también se observa el proceso de bioacumulación (Figura 10), encontrándose de manera destacada en los Sitios 1 y 5 en el caso del Ni, mientras que para el Cr está distribuido en la Región 1. En el estudio del año 2010 (Pérez O., 2012) se observó bioacumulación con Cr en ejemplares de los Sitios 2 y 11.

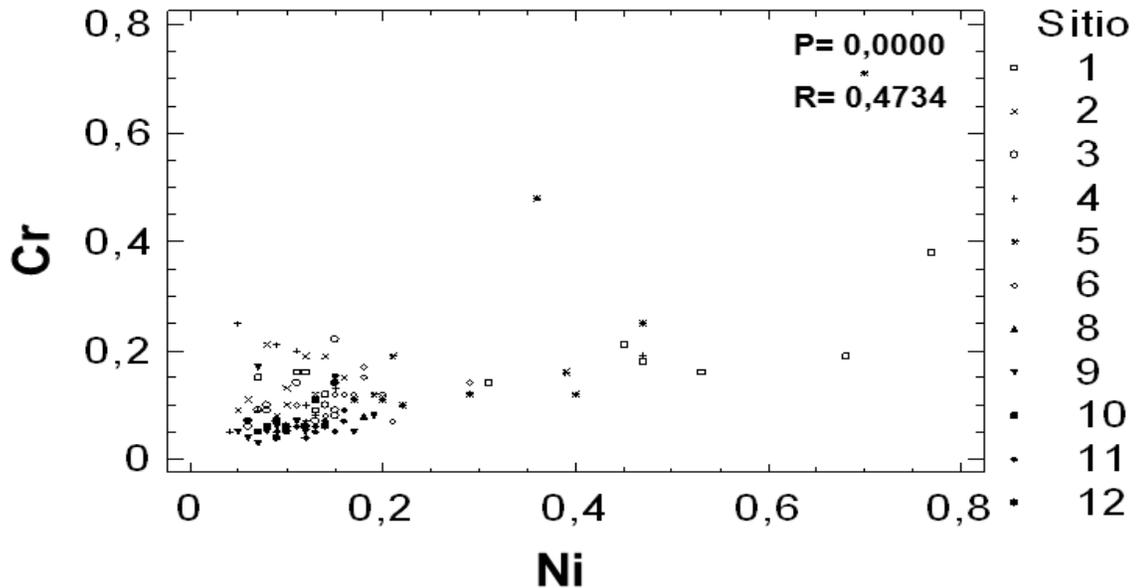
Las correlaciones entre el Peso y los elementos Zn y Cu no mostraron gráficas con tendencias características de bioacumulación.

### **Correlaciones entre elementos**

Las correlaciones inter-elementales significativas obtenidas entre el Ni con los elementos Cr (Figura 11), Cu, Zn y Hg (Figura 12), podrían indicar su introducción simultánea en el organismo de los peces en estudio.

Para el Cr, la correlación con el Ni es positiva, encontrándose los mayores valores de concentración para ambos elementos en los Sitios 1 y 5.

En el caso del Hg la correlación también es positiva, observándose las menores concentraciones de este elemento en la Región 2 y dos tendencias, una hacia la mayor concentración de Hg en los Sitios 6, 1 y 2, y otra hacia la mayor concentración de Ni en los Sitios 1 y 5.



**Figura 11.** Gráfico de correlación entre el elemento Ni y el elemento Cr.

En el caso del Pb, aunque no presentó correlación significativa con el Ni, también puede observarse en el gráfico Pb vs Ni esta doble tendencia (Figura 12), dónde las concentraciones mayores de Pb y menores de Ni que ocurren en los Sitios 2 y 12.

Para el Zn y el Cu se observa una zona de correlación positiva dónde se encuentra la mayoría de la data, y otra zona donde la concentración de los elementos es independiente, pareciendo que el aumento de la concentración del elemento más tóxico, Ni, limita o conduce a la disminución de la concentración de los elementos esenciales.

La aparición o no de la doble tendencia, observada en estos gráficos para Hg, Pb y Zn tiene que ver con el aporte específico (caso del Cr) o conjunto (Hg, Zn y Pb) de los elementos desde una o varias fuentes.

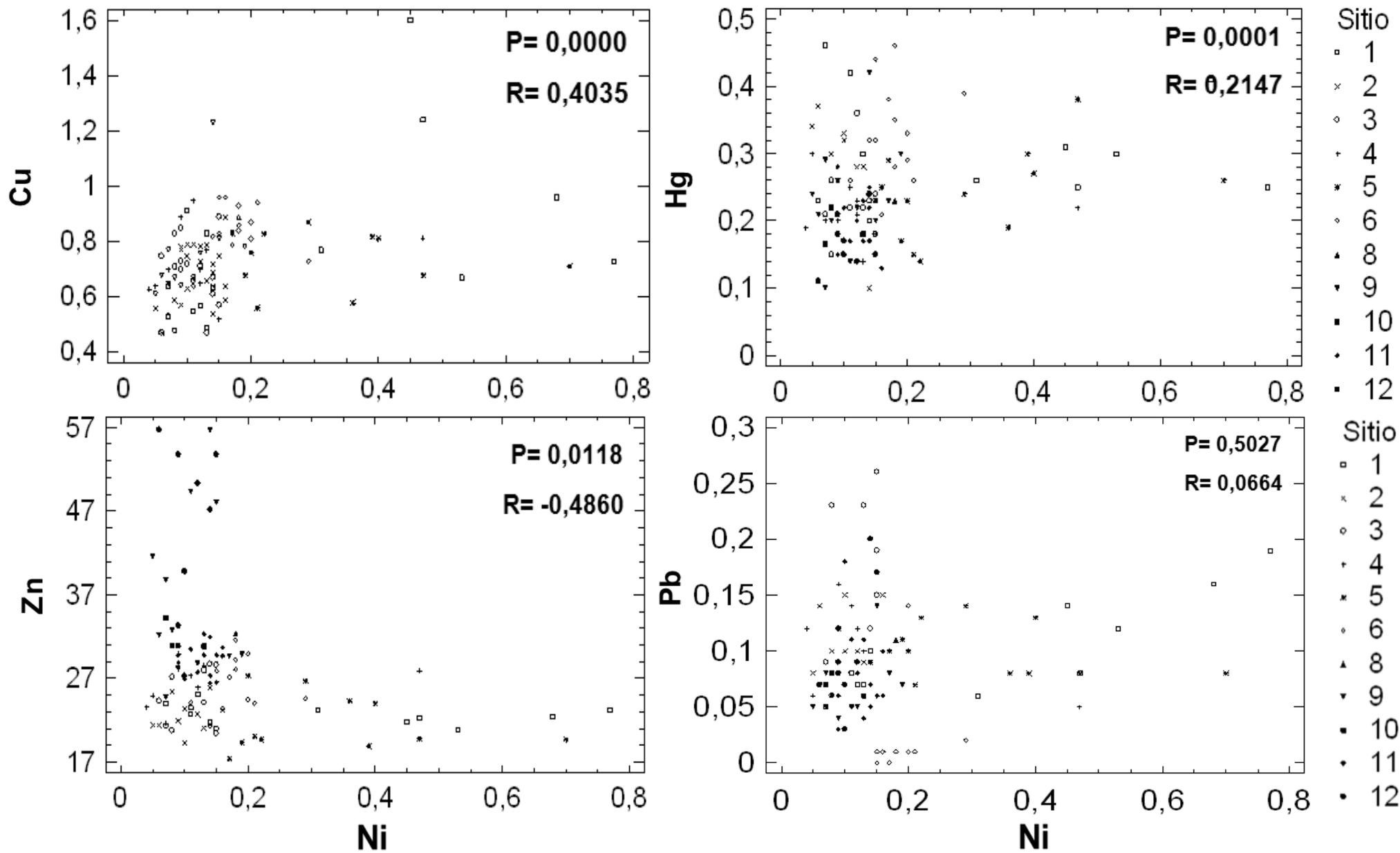
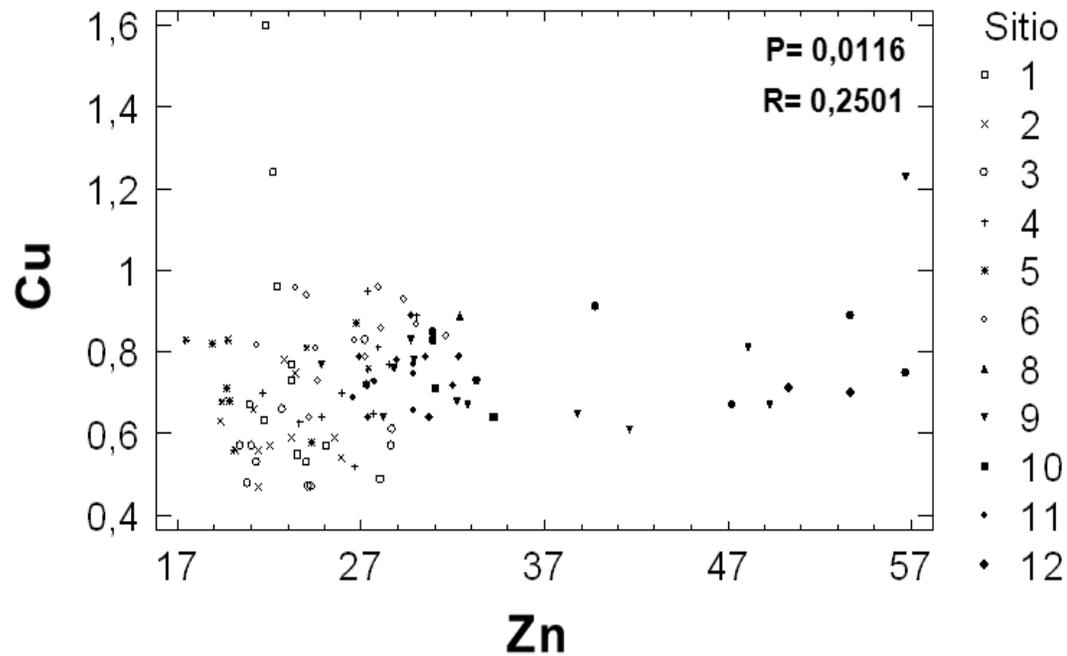
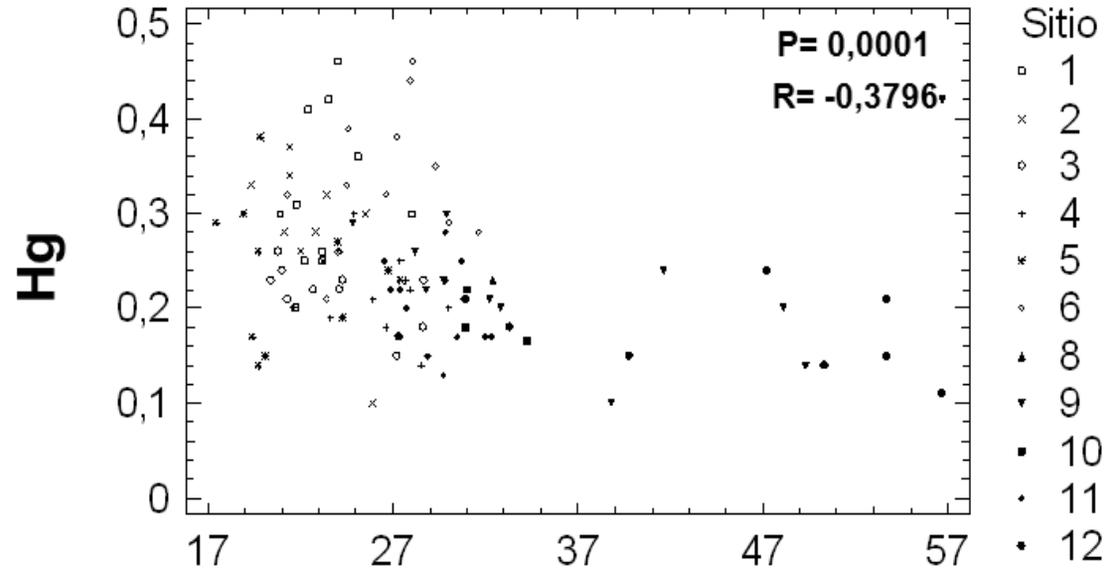
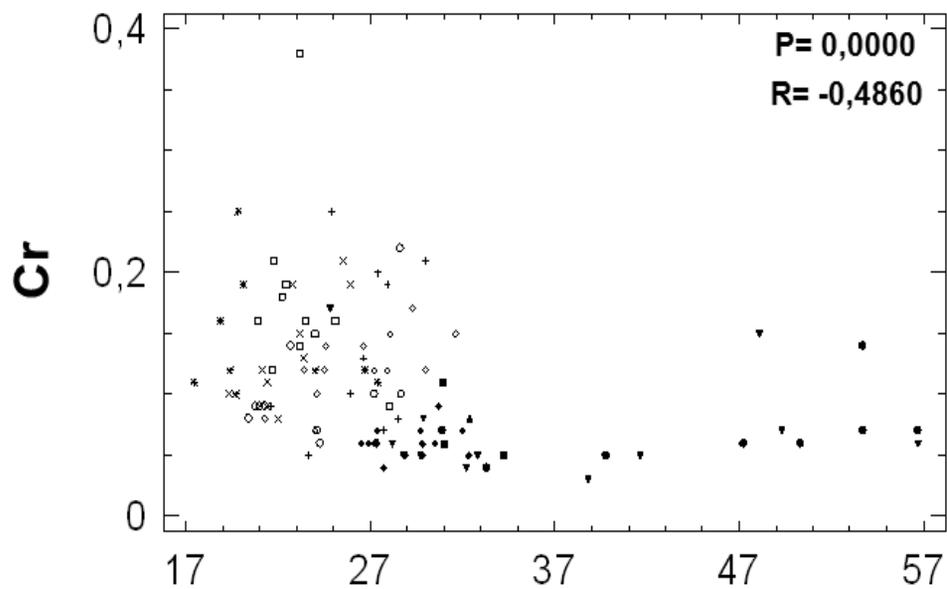


Figura 12. Gráfico de correlaciones entre el elemento Ni con los elementos Cu, Hg, Zn y Pb.



- Sitio
- 1
  - × 2
  - ◇ 3
  - + 4
  - \* 5
  - ◊ 6
  - ▲ 8
  - ▼ 9
  - 10
  - 11
  - 12

**Figura 13.** Gráfico de correlaciones entre el elemento Zn con los elementos Cr, Hg y Cu.

Los gráficos de la correlación entre el Zn elemento esencial, y los elementos Hg, Cr y Cu se presenta en la Figura 13. Para el caso del Hg y Cr, elementos tóxicos, la correlación es negativa a concentraciones bajas de Zn. Esta correlación negativa con los elementos tóxicos pudiera ser consecuencia de un proceso metabólico de desplazamiento químico (el Hg y el Zn tienden a enlazarse con el S presente en las metaloproteínas), o de supresión regulatoria en el pez con el fin de contrarrestar la concentración del tóxico. En el caso del Cu, elemento esencial, la correlación con el Zn es positiva y se observa un valor máximo para la concentración de Cu, pero no así para la del Zn, que aumenta de manera independiente, después de cierto valor de concentración del Cu.

#### **4.2.3. Análisis de Componentes Principales (PCA)**

El análisis de componentes principales tiene por objetivo proyectar la data desde un espacio multidimensional a una línea, un plano o un sistema de tres coordenadas, disminuyendo así el número de dimensiones que la representan. Es importante destacar que el análisis de PCA no está dirigido a proporcionar una interpretación sobre los componentes. Cada componente representa un plano común de proyección de la data. La información que aporta es la correlación entre las variables en diferentes planos (componentes) y la ubicación de los grupos de datos (cluster) asociados a cada variable, por lo que provee información adicional al análisis de correlaciones múltiples. <sup>[65]</sup>

Mediante un análisis factorial, se determinan los componentes principales en base al criterio de la varianza, de manera que cada componente describe un máximo de varianza que no es descrito por los demás componentes. Así, el primer componente describe la mayoría de la varianza de la data (variabilidad). <sup>[65]</sup>

El número de componentes se decide en base a diferentes criterios, entre los cuales se emplea el del autovalor=1 (ya que el promedio de los autovalores de la data escalada es igual a uno), de manera que solo los componentes con autovalor  $>1$  son considerados como importantes. La gráfica que representa la puntuación (score) y el peso (loading) de los componentes, propiamente superpuestos, denominada "biplot", se emplea para interpretar los resultados. [65]

En el análisis de PCA aplicado a la data se obtuvieron tres Componentes Principales (PC) que explican el 65,5% de la variabilidad de la data, de la siguiente manera: PC1= 29,1 %; PC2= 19,0%; y PC3= 17,4%. Los gráficos biplot obtenidos se muestran en la Figura 14. En el Apéndice 3 se muestran los valores de la puntuación (score) y peso (loadings) obtenidos para cada variable y componente.

El gráfico biplot obtenido para el PC2 vs PC1 (Figura 14), que explica el 48,1 % de la variabilidad de la data, muestra que todas las variables se encuentran representadas en ambos componentes, con correlaciones positivas entre los elementos Ni, Cr y Cu; entre Hg y el Peso; y entre el Pb y Cd; y correlaciones negativas entre el Zn y el Hg y Peso; y sin correlación entre el Zn con el Cu, Ni y Cr. También se observa que los vectores del Hg y Peso representan al Sitio 6; los vectores del Ni y Cr a los Sitios 1 y 5; el de Zn al Sitio 12; y los del Cd y Pb al Sitio 8.

El biplot obtenido para el PC3 vs PC1 (Figura 14), que explica el 46,5 % de la variabilidad de la data, muestra que el Cr, Cu, Cd, Zn y el Pb también se encuentran representados en el PC3, mientras que Ni, Hg y el Peso no están representados, o solo escasamente, en este componente. Se observan correlaciones negativas entre el Zn y el Cr y entre el Cu y el Pb. La correlación positiva del Cr con el Ni en el PC3 es menor que en el PC2; en el PC3 se observa el vector del Pb asociado a los Sitios 2, 3 y 5; y el del Cd al Sitio 9; sin mostrar

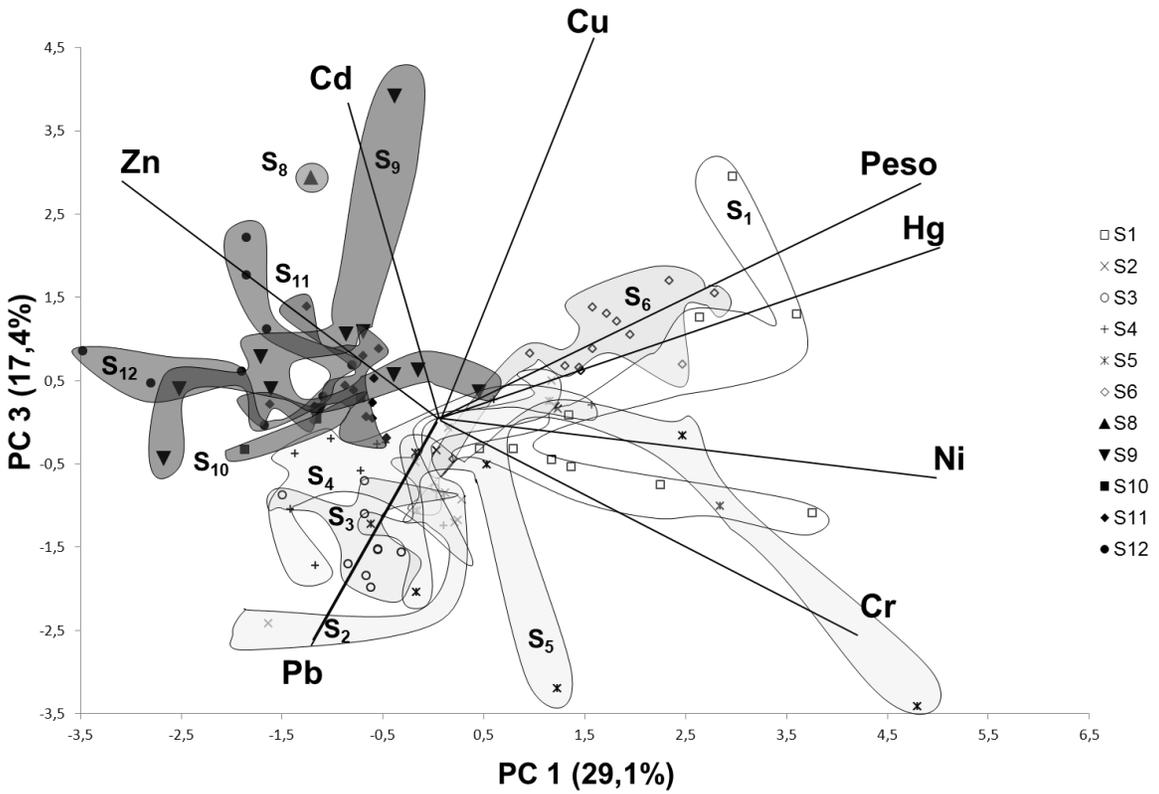
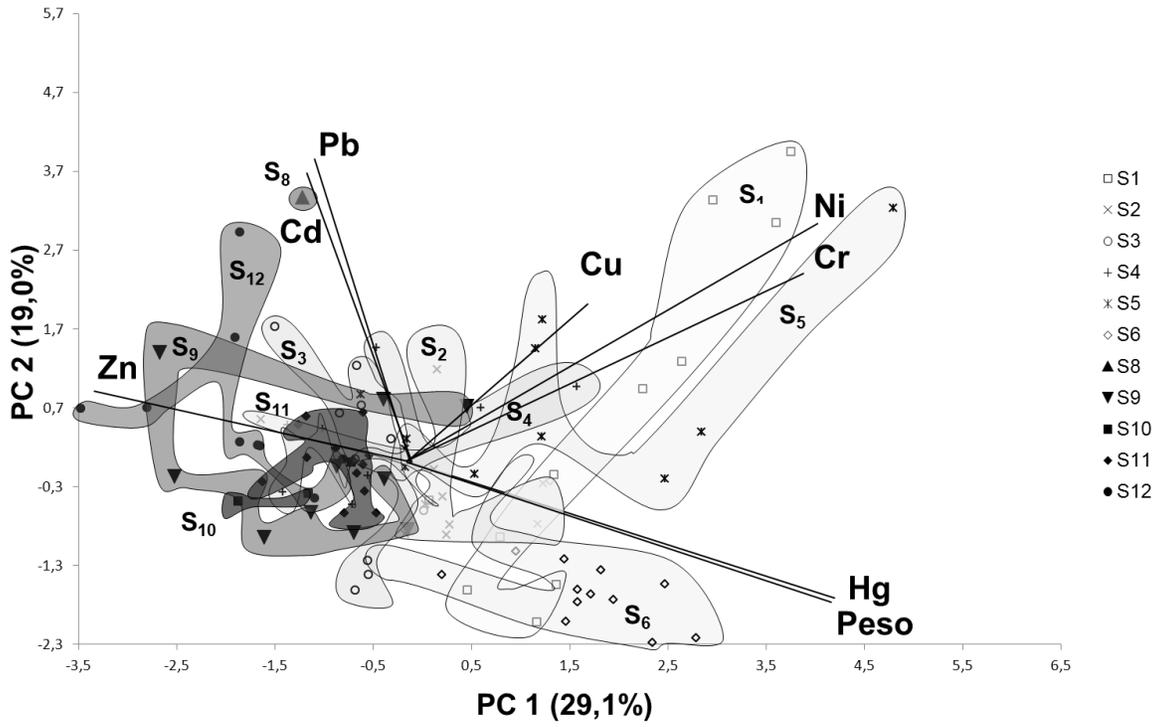


Figura 14. Gráficos biplot del análisis de PCA.

correlación entre ambos elementos; y el vector de Zn está asociado los Sitios de la Región 2.

El hecho de que el mismo elemento se encuentre representado en diferentes componentes y que su correlación con los otros elementos varíe dependiendo del componente en que se represente, puede interpretarse como la contribución del elemento desde diferentes fuentes.

#### **4.2.4. Análisis de Factores (FA)**

El análisis de factores tiene como objetivo expresar las características de la data empleando el menor número de factores comunes. A cada factor puede asignársele una propiedad que no puede ser observada visualmente. En química ambiental esa propiedad puede asociarse a una fuente de emisión que explica las características de la data original, lo cual representa información adicional al análisis de PCA y regresión múltiple. [65]

El tratamiento de la data en FA es, en su primera etapa, un análisis factorial similar al que se realiza en PCA, que proporciona el número de factores (determinándose como importante aquellos con autovalor > 1) y posteriormente, aplica métodos de rotación que convierten los factores abstractos determinados en la primera etapa, en factores interpretables. Así, la gráfica que se interpreta es aquella que representa las cargas de los factores después de la rotación. [65]

Los factores determinados para cada variable pueden ser específicos, cuando solo uno de los pesos de los factores determinados es diferente de cero, o comunes, cuando al menos dos de los pesos son diferentes de cero. [65]

En el análisis de FA aplicado se determinaron tres factores que explican el 65,5% de la varianza de la data, distribuidos de la siguiente manera: FA1= 29,1 %; FA2= 19,0%; y FA3= 17,4%. Los gráficos de los factores obtenidos se muestran en la Figura 15. En el Apéndice 4 se muestran los valores de las cargas (loadings) obtenidos para cada variable y factor, después de la rotación.

En la Figura 15 se observa que el FA1, el más importante, explica la introducción conjunta al sistema de Cr y Ni, con una contribución minoritaria de Hg, Pb y Cu. El FA2 explica la entrada de Hg al sistema y su bioacumulación en el organismo (correlación con la variable Peso); el valor negativo de la carga del FA1 y FA2 para el Zn muestra su correlación negativa con el Cr y el Hg, argumentado por razones metabólicas en la especie, como se comentó en el análisis de correlaciones múltiples; la contribución del FA2 con Cu y Ni es escasa. El FA3 explicaría la entrada conjunta de los elementos Cu, Cd y Zn, y cantidades minoritarias de Ni y Pb.

De acuerdo a estos resultados, el sistema estaría afectado principalmente por tres factores, los cuales explicarían la presencia de los elementos, y que, de acuerdo al conocimiento que se tiene de las emisiones antrópicas que se presentan en la zona de estudio y los Sitios asociados a los elementos obtenidos en el análisis de PCA, se interpretan de la siguiente manera. El primer factor en importancia es una fuente común de Cr y Ni, que se interpreta como la emisión de las actividades del complejo petroquímico de Jose y la descarga del Rio Neverí en su desembocadura; el segundo factor en importancia es una fuente específica que aporta Hg al sistema, que ambientalmente puede ser interpretado como producto de las emisiones volátiles de la empresa cementera de Pertigalete, en la costa de Guanta cerca del Parque Nacional Mochima (no hay plantas de cloro-soda en la petroquímica de Jose); y un tercer factor común o fuente que aporta Cu, Cd y Zn pequeñas cantidades de Ni y Pb, que se asocia a las emisiones no volátiles de la empresa cementera.

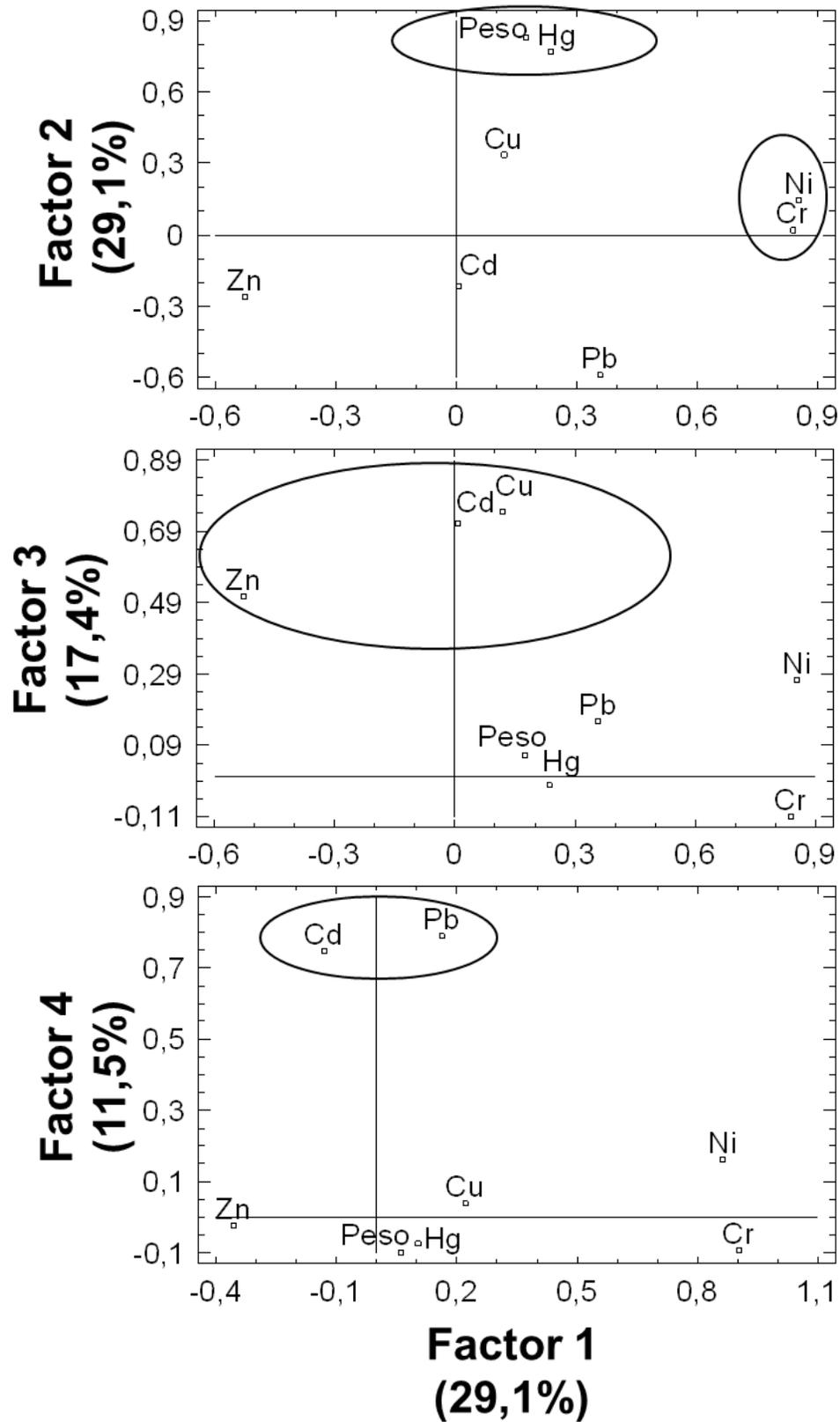


Figura 15. Gráficos de los pesos de los factores después de la rotación (Análisis de Factores).

Adicionalmente, en el Análisis de Factores, si se ajusta el autovalor=0,94, aparece un cuarto factor (FA4, 11,5%) (Figura 15) que presenta el aporte de Pb y Cd. El aporte de Pb pudiera provenir de los sedimentos enriquecidos por el empleo de gasolina en base a plomo por décadas, los cuales se encuentran principalmente en los embarcaderos de zonas donde existen actividades recreacionales. Esto explicaría la presencia del elemento en los Sitios 2 y 3 (cercanos al Puerto de Guanta) y el Sitio 5 en el Parque Nacional Mochima, asociados al vector Pb que se observa en el biplot del PC3 vs PC1 (Figura 14).

El aporte minoritario de Pb, Cu, Ni, Cd y Cr observado en los diferentes factores es la contribución litogeoquímica que se encuentra de base en los sedimentos, los cuales soportan y transportan los contaminantes a través del sistema marino. Esta fuente litogeoquímica es una fuente difusa (se encuentra en todas partes).

### **4.3. Estudios de contraste**

#### **4.3.1. Influencia de la Región, Localidad y Sitio de muestreo sobre la concentración de los metales**

La prueba ANOVA es una prueba paramétrica que requiere que la población de datos se distribuya normalmente y que las varianzas sean homogéneas (no difieran significativamente). Sin embargo, la data no mostró un comportamiento normal y se observaron diferencias significativas entre las desviaciones estándar en todos los casos (pruebas de Cochran, Bartlett, Hartley y Levene) por lo no pudo aplicarse.<sup>[66]</sup>

En este caso, se aplicó la prueba de Kruskal-Wallis, la cual compara las medianas de la población de datos (valor que muestra la variabilidad y simetría de la data). [66]

Para los Sitios, en casos extremos de mayor y menor concentración, se determinaron las posibles diferencias significativas aplicando la prueba no paramétrica del Contraste Rápido de Tukey, cuyo estadístico (T) es independiente del número de datos de la población. Esto, porque la prueba U de Mann-Whitney solo puede aplicarse a poblaciones con  $N_1 \leq 8$  y  $N_2 \leq 32$  datos, lo cual no es el caso de este trabajo, donde los  $N_1$  y  $N_2$  de los Sitios a comparar llegan hasta 13 datos. [66]

Los resultados obtenidos mediante la prueba de Kruskal-Wallis determinaron diferencias significativas ( $P = 0,05\%$ ) entre las medianas por Región (para todos los elementos, excepto el Pb y el Cr), por Localidad (todos los elementos) y por Sitio (todos los elementos). En los Apéndices 5, 6 y 7 se muestran las gráficas de cajas y bigotes correspondientes, donde la mediana se destaca con una muesca en cada caso. En el Apéndice 8 se muestran los valores del estadístico T determinado para la prueba del Contraste Rápido de Tukey entre medianas de los diferentes Sitios.

Entre Regiones, se obtuvieron diferencias significativas ( $P \leq 0,05$ ) para las concentraciones de Cd, Cu, Ni, Hg y Zn, encontrándose los valores más elevados para los elementos Cd y Zn en la Región 2 (Isla La Tortuga), mientras que para los elementos Cu, Ni y Hg los valores más elevados se localizaron en la Región 1 (Parque Nacional Mochima). Para los elementos Cr y Pb no se observaron diferencias significativas ( $P \leq 0,05$ ) entre Regiones (Apéndice 5).

En el análisis de contraste entre Localidades (Tabla 18, las Localidades y Sitios aparecen en secuencia de mayor a menor concentración) se observaron los valores mayores de Cd y Zn en localidades ubicadas en Isla La Tortuga (Cd en la Localidad 3 y Zn en las Localidades 3 y 4) y para el resto de los elementos en las Localidades del Parque Nacional Mochima (Cr en las Localidades 2 y 1; Cu en la Localidad 1; Hg y Ni en las Localidades 1 y 2; y Pb en la Localidad 1).

El análisis de contraste entre Sitios mostró diferencias significativas (Tabla 18 y Apéndice 7), resultando las mayores concentraciones de Cr en los Sitios 5, 1, 6 y 2; para el Cu en los Sitios 8 y 6; para el Hg en los Sitios 6, 1 y 2; para el Ni en los Sitios 1, 5, 6 y 8; y para Pb en el sitio 3, 8 y 2; encontrándose ubicados estos sitios, excepto el Sitio 8, en el Parque Nacional Mochima (Región 1).

Para los elementos Cd y Zn las mayores concentraciones se encontraron ubicadas en la Isla La Tortuga (Región 2): para el Cd en los sitios 8 y 11; y para el Zn en los Sitios 10, 12, 9, y 11.

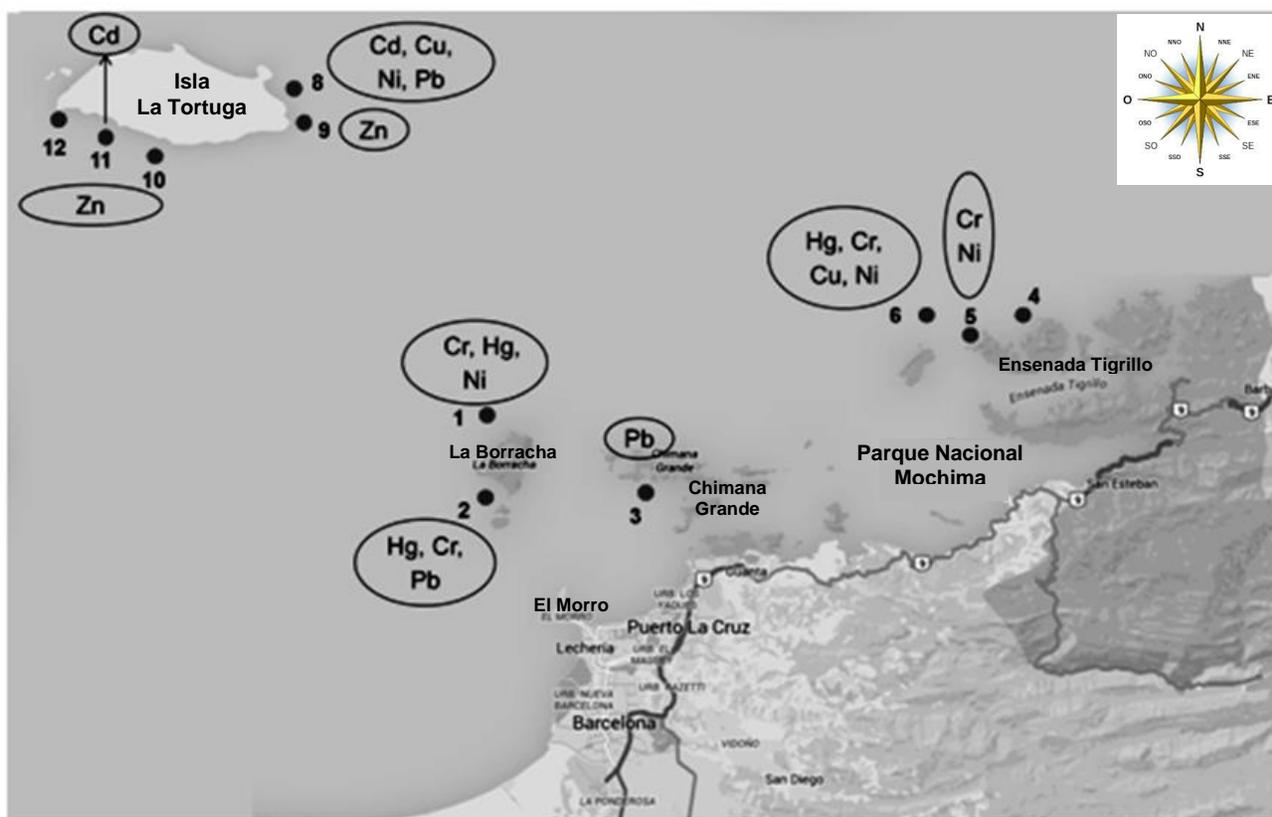
Teniendo en cuenta la proposición de que las concentraciones bajas de Zn obedecen a una respuesta metabólica a la presencia de la intervención antrópica (correlaciones negativas del Zn con Hg y Cr, y evidencias de bioacumulación con Hg y Cr en toda la data y con Ni en los Sitios 1 y 2), las concentraciones mayores de Zn determinadas en la Región 2 se considera indicadoras de la menor exposición antrópica. En consecuencia, los Sitios más expuestos con el resto de los metales son los 1, 2, 3, 5, 6 de la Región 1 y los Sitios 8 y 11 de la Región 2.

En base a estos resultados, la distribución de los elementos asociados a la intervención antrópica en la zona de estudio sería la mostrada en la Figura 16, representándose los Sitios donde los elementos presentan los resultados con mayor concentración que en el resto (diferente significativamente,  $P \geq 0,05$ ).

**Tabla 18.** Localidades y Sitios con diferencias significativas ( $P \geq 0,05$ ) en concentración por elemento\*

Elemento	Localidades		Sitios	
	mayor concentración	menor concentración	mayor concentración	menor concentración
Cd	3	2	8 y 11	5 y 6
Cr	2 y 1	4 y 3	5, 1, 6 y 2	11 y 9
Cu	2	1	8 y 6	5
Hg	1 y 2	4	6, 1 y 2	12
Ni	1 y 2	3 y 4	1, 5, 6 y 8	12, 9, 2 y 10
Pb	1	2,3 y 4	3, 8 y 2	11, 10, 9 y 6
Zn	4 y 3	1 y 2	12, 10, 9 y 11	6, 3, 1, 5 y 2

\*Las Localidades y Sitios aparecen en secuencia de mayor a menor concentración.



**Figura 16.** Mapa de distribución de los elementos en la Zona de estudio.

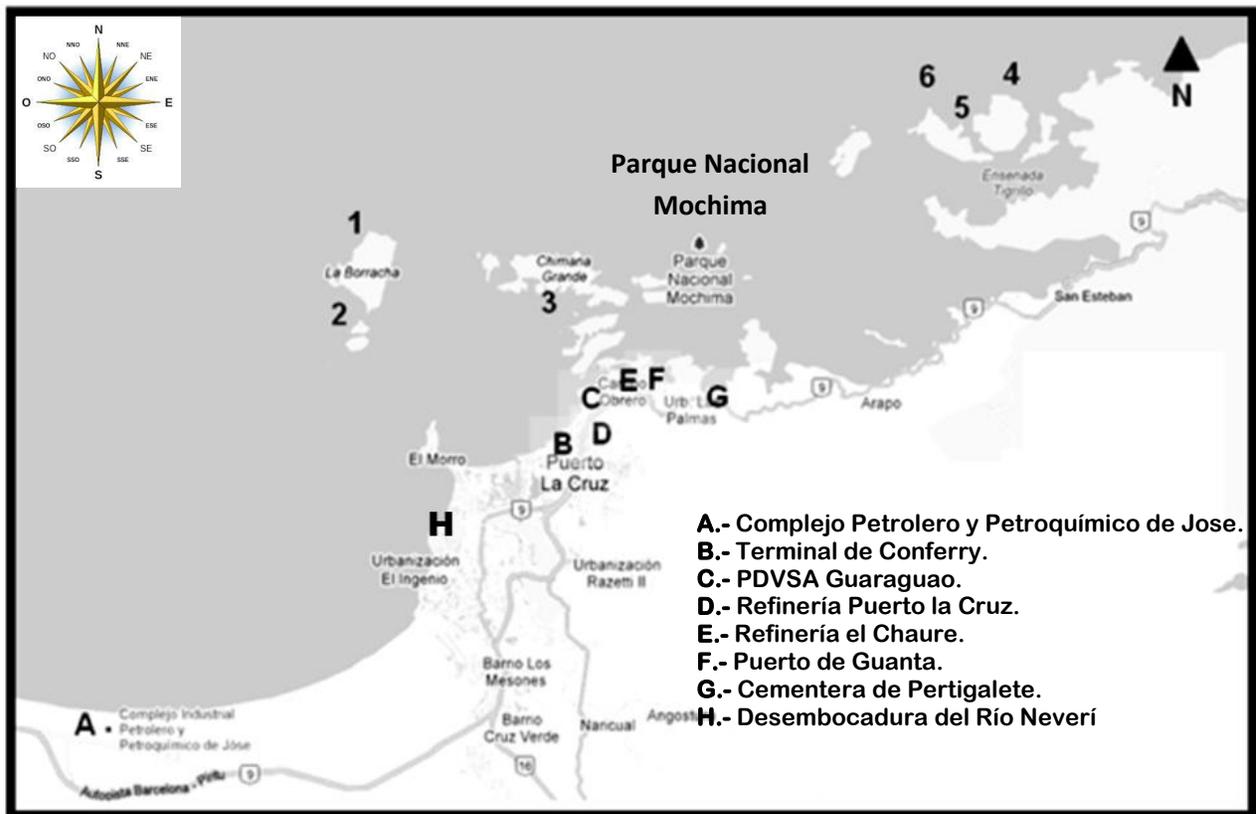
En el mapa de la distribución de los elementos en la zona de estudio, se observa que en la Región 1 (Parque Nacional Mochima) se encuentran los elementos Cr, Cu, Hg y Ni en la Localidad Este y Cr, Hg, Ni y Pb en la Localidad Oeste. En la Región 2 (Isla de La Tortuga) se encuentran los elementos Cd, Cu, Ni y Pb en la Localidad Este, específicamente en el Sitio 8, y Cd en la Localidad Sur. Éstos resultados muestran que hay migración de la contaminación desde la costa (aguas cercanas a Tierra firme) hasta la Isla la Tortuga.

En la Figura 17 se muestra la ubicación de las 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 del Complejo Petrolero y Petroquímico de Jose, PDVSA Guaraguao, la Refinería Puerto la Cruz, Refinería El Chaure; y las actividades industriales de la Cementera Venezolana de Cementos S.A. ubicada en Pertigalete. También se encuentra las ciudades de Puerto la Cruz y Barcelona donde se desarrollan una importante actividad urbana y turística, así como se ubica la desembocadura del Río Neverí.

Las actividades marítimas e industriales generan metales pesados que impactan negativamente al medio ambiente. En la industria petrolera, específicamente en la fase de Refinación de crudos se llevan a cabo actividades que involucran emisiones de metales pesados que afectan al mar a través de los efluentes y aguas de enfriamiento o al escurrimiento de las pilas de desechos que en ellas se producen. Las refinerías aportan cantidades importantes de Hg y Cd al ambiente, y el petróleo contiene cantidades principalmente 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 que constituyen una de las principales fuentes de Hg en el ambiente <sup>[67]</sup>. 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 y por último, en las zonas urbanas, es común la presencia en los sedimentos de Pb debido al uso de gasolinas con este metal durante décadas. Adicionalmente se debe mencionar la presencia de la desembocadura del Río Neverí, cuyos sedimentos tienen presencia de los elementos Ni y Cr en mayor proporción. [42]

Al observar la distribución y ubicación de los elementos metálicos en los diferentes sitios muestreados, se puede atribuir como principales fuentes de exposición del Parque Nacional Mochima a la actividad petrolera, ya que impacta al ambiente marino con la presencia de Ni y Cr, y a las descargas del Río Neverí, cuyos sedimentos se encuentran enriquecidos con éstos metales [42], siendo los Sitios 1,5, 2 y 6 los más afectados.



**Figura 17.** Mapa de ubicación de la actividad industrial y marítima en el Estado Anzoátegui [19]

Por otra parte, las emisiones volátiles y no volátiles actividades asociadas a la industria cementera ubicada en Pertigalete serían responsables de la presencia de Hg, Cu, Cd, Zn y cantidades menores de Ni y Pb.

Adicionalmente, la emisión asociada al empleo de gasolina en base a Pb en actividades recreativas, específicamente embarcaciones menores, ha contribuido a la contaminación de los sedimentos con este metal, observándose en los sitios 2, 3 y 8.

Adicionalmente se debe considerar que el proceso natural de la meteorización y exfoliación de las rocas contribuye a la generación minoritaria de Cu, Cr, Ni y Pb en el ambiente marino. <sup>[68]</sup>

Los resultados obtenidos por Pérez O. (2012), para el muestreo de la misma especie en el año 2010, mostraron una distribución de elementos similar a las obtenidas en este trabajo: el elemento Cd distribuido en la Isla La Tortuga, los elementos Cr y Hg ubicados en el Parque Nacional Mochima, y los elementos Cu, Ni y Pb encontrados entre ambas Regiones. Sin embargo, debe destacarse que el Hg en este último estudio se muestra distribuido en más Sitios, resultado de que las concentraciones máximas obtenidas fueron menores que en el estudio de Pérez O. (2012). Adicionalmente, se observa una diferencia sustancial: en el estudio del 2012, la concentración mayor de los elementos tóxicos se localizó preferentemente en la Región 2, Isla La Tortuga, (los elementos Cr, Hg, Ni y Pb presentaron su mayor concentración en los Sitios 11, 8, 11 y 2) mientras que en este estudio se localizó en la Región 1 (Parque Nacional Mochima) donde los elementos Cr, Hg, Ni y Pb presentaron su mayor concentración en los Sitios 8, 6, 1 y 3. Esto indicaría una disminución de la movilidad de los elementos desde la costa hacia la isla, posiblemente debido a una disminución de la intervención antrópica en la zona.

## V. CONCLUSIONES

La distribución de metales determinada en este trabajo empleando la especie *Abudefduf saxatilis* como biomonitor, muestra la presencia, disponibilidad y migración de metales pesados en la zona de estudio, Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga, lo cual resulta del impacto ambiental provocado por las actividades antrópicas que se desarrollan en la zona: industria petrolera, industria cementera, descargas de actividades industriales y humanas a través del río Neverí y turismo.

Los resultados muestran que el impacto ambiental afecta a la biota, en cuyo músculo se determinó la bioacumulación de Hg, Cr y Ni; concentraciones de Hg por encima de la Norma nacional COVENIN 1087 en el 87% de las muestras; y concentraciones de Cd, Cr, Cu, Ni y Pb por debajo de las regulaciones nacionales e internacionales (COVENIN, Codex Alimentarius, FAO y Unión Europea).

La disminución de la movilidad, observada para la mayoría de los elementos considerados en este trabajo, y de la concentración, para algunos de ellos, determinada entre el muestreo del 2010 y el 2011 (presente estudio) es un elemento positivo que debe analizarse a la luz de la producción industrial y el manejo ambiental de dichos años en la zona de estudio, hechos de los cuales no se tiene suficiente información.

Considerando la posición en la cadena trófica del *Abudefduf saxatilis* (consumidor de primer orden, de acuerdo al Índice de Importancia Relativa), característica que limita su potencial como bioacumulador, la determinación de bioacumulación de Hg, Cr y Ni en el músculo de esta especie pone de relieve el impacto sobre el ambiente generado por las actividades antrópicas que se desarrollan en la zona de estudio y la importancia de proseguir la evaluación y el

monitoreo ambiental, empleando, si es posible, especies biomonitoras de mejor calidad que *Abudefduf saxatilis*.

## VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] **Barragán, H., (2010).** Desarrollo, salud humana y amenazas ambientales: la crisis de la sustentabilidad, Primera edición, Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (EduP), p 524.

[2] **Revista Venezolana de Análisis de Coyuntura (1999).** Instituto de Investigaciones Económicas y Sociales, Facultad de Ciencias Económicas y Sociales, Universidad Central de Venezuela, (5):1.

[3] **Badui, S., (2006).** Química de los alimentos. Cuarta Edición, Editorail: PEARSON EDUCATION, México: 970-26-0670.

[4] **Pérez, O., (2012).** Metales pesados en *Abudefduf saxatilis* del Parque Nacional Mochima e Isla La Tortuga, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

[5] **Herrera, A.T., Lemus, M., Marín, B and Prin J.L. (2013).** Trace metal incorporation in otoliths of a territorial coral reef fish (*Abudefduf saxatilis*) as an environmental monitoring tool. E 35 web of Conferences I, 34007(2013). Disponible en:

[www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2013/01/e3sconf\\_ichm13\\_34007.pdf](http://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2013/01/e3sconf_ichm13_34007.pdf). Revisado en Enero 2014.

[6] **Gómez, A., Villalba, A., Acosta, G., Castañeda, M., Kamp, D., (2004).** Metales pesados en el agua superficial del Río San Pedro durante 1997 y 1999. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 20: 5-12.

[7] **Tiller, K.G., (1989).** Heavy metals in soils and the environmental significance. Advances in soil Science, 9. Springer-Verlag, New York Inc.

[8] **Samuel, E., (2013).** Heavy Metal Pollution Assessment by Partial Geochemical Extraction Technique, Momona Ethiopian Journal of Science (MEJS), 5(1):71-88.

[9] **United States Environmental Protection Agency (EPA), (2009).** National Recommended Water Quality Criteria. Disponible en:  
<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqctable/>, Revisado en enero 2014.

[10] **Wang, F., Gui Lin, X., Yin, R., (2007).** Effect of arbuscular *mycorrhizal fungal* inoculation on heavy metal accumulation of maize grown in a naturally contaminated soil. Int. J. Phytoremediation, 9: 345-353.

[11] **Johnson, D., Ambrose, S.; Bassett, T., Bowen, M., Crummey, D., Isaacson, J., Lamb, P., Saul, M.; Winter-Nelson, A., (1997).** Meanings of environmental terms. Journal of Environmental Quality, 26: 581-589.

[12] **Suelos y Residuos (2014).** Eliminación de residuos en la Industria Cementera. Revista Ambientum. Revista online del portal de Ambientum.com. Disponible en: [http://www.ambientum.com/revista/2004\\_07/CEMENTERAS](http://www.ambientum.com/revista/2004_07/CEMENTERAS)

[13] **Venezolana de Cementos S.A.C.A.,** Página oficial del Gobierno Bolivariano de Venezuela, Ministerio para el Poder Popular para Industrias. Disponible en: <http://www.venceremos.com.ve/resena-historica/>. Revisado en Febrero 2014

[14] **Zamora, A., Ramos, J., (2010).** Las actividades de la industria petrolera y el marco ambiental legal en Venezuela. Una visión crítica de su efectividad. Revista Geográfica Venezolana, 51(1):115-144.

[15] **Manual de Monitoreo Ambiental para la industria petrolera.** Oilwatch. Disponible en: <http://www.oilwatch.org/doc/documentos/manual-esp.pdf> Revisada en Enero 2014.

[16] **Petroquímica de Venezuela S.A. (Pequiven).** Página oficial del Gobierno Bolivariano de Venezuela, Ministerio del Poder Popular de Petróleo y Minería. Disponible en: <http://pequiven.com/index.php/contrataciones/cpjaa>. Revisado en Marzo 2014.

[17] **Da Silva, J., Ferreira, A., Neira, A., Matas, G., Brandt, M., (2008).** Alternativas de generación termoeléctrica utilizando el coque de petróleo como fuente de energía. Rev. Fac. Ing. UCV, 23(4). 0798-4065.

[18] **Comisión Nacional del Medio Ambiente (2000).** Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. Actividad Portuaria. Disponible en: [file:///E:/GUIA PARA EL CONTROL Y PREVENCION DE LA CONTAMINACION\\_INDUSTRIAL\\_ACTIVIDAD\\_PORTUARIA.pdf](file:///E:/GUIA_PARA_EL_CONTROL_Y_PREVENCION_DE_LA_CONTAMINACION_INDUSTRIAL_ACTIVIDAD_PORTUARIA.pdf). Revisada en Marzo 2014.

[19] **Google Maps,** revisado en diciembre 2013, disponible en: <http://maps.google.es/>

[20] **Castañe, P., Topalián M., Cordero R., Salibián A., (2003).** Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. Revista de Toxicología, 20(001):13-18.

[21] **CONVEMAR (1982).** Convención de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar, Parte XII, Sección 5, artículo 207. Disponible en: [http://www.un.org/depts/los/convention\\_agreements/texts/unclos/convemar\\_es.pdf](http://www.un.org/depts/los/convention_agreements/texts/unclos/convemar_es.pdf)

[22] **Bricker, O., Jones, B., (1995).** Main factors affecting the composition of natural waters In Trace elements in natural waters. Eds. B. Salbu and E. Steinnes. CRC Press, Boca Ratón. Estados Unidos.

[23] **Ronagh, M.T., Savari, A., Papahn, F., Hesni, M.A., (2009).** Bioaccumulation of heavy metals in *Euryglossa orientalis* from the Hendijan Seaport (Coastal of Persian Gulf), Iran. Journal of biological Sciences, (9): 272-275.

[24] **Rand, G., Wells, P., McCarty L., (1995).** Introduction to aquatic toxicology En: Rand GM (ed) Fundamentals of Aquatic toxicology. Taylor y Francis. Washington. P.3-67

[25] **Amundsen, P., Kashulin, N., Terentjev, P., Gjelland, K., Koroleva, I., Dauvalter, V., Sandimirov, S., Kashulin, A., Knudsen, R., (1997).** Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. The Science of the Total Environment, 201: 211-224.

[26] **Salazar, R., (2009).** Estado de conocimiento de las concentraciones de cadmio, mercurio y plomo en organismos acuáticos de Venezuela. Revista electrónica de Veterinaria. 10(1):1695-7504,

[27] **Skoog, D., Holler, J., Nieman, T., (2008).** Principios de análisis instrumental, Sexta edición, Editorial Mc Graw Hill, España-Madrid, p 219-123, 246, 247.

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

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

- [30] **Codex Alimentarius, Alinorm 93/18, (1993)**. Disponible en:  
<http://www.codexalimentarius.net/web/archives.jsp?year=93> Revisado Enero 2014.
- [31] **Food and agricultural Organization (FAO). 1983**. Compilation of legal limits for hazardous substance in fish and fishery products. FAO.
- [32] **Comisión de Alimentos de la Unión Europea**. Reglamento (CE) No 104/2000, del Consejo (DO L 17 de 21.1.2000, p. 22). Contenidos máximos en metales pesados en productos alimenticios. Disponible en:  
<http://plaguicidas.comercio.es/MetalPesa.pdf>
- [33] **Ahmad, H., Ismail, N., (2008)**, Heavy Metals in Eleven Common Species of Fish from the Gulf og Aqaba, Red Sea, Jordan Journal of Biological Sciences, 1: 13-18.
- [34] **Uysal, K., Emre, Y., Köse, E., (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), Microchemical Journal, 90 (1): 67-70.
- [35] **Valarezo, M., (2010)**, “Determinación De Metales Pesados (Cd y Pb) en moluscos Bivalvos de interés comercial de cuatro esteros del Golfo de Guayaquil”, TEG, Universidad de Guayaquil, Ecuador. Disponible en:  
<http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/776/1/Determinaci%C3%B3n%20de%20metales%20pesados%20en%20moluscos%20bivalvos%20de%20inter%C3%A9s%20comercial%20de.pdf>

[36] Vasconcelos, R., Reis-Santos, P., Maia, A., Ruano, M., Costa, M.J., Cabral, H., (2011). Trace metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in juvenile fish from estuarine nurseries along the Portuguese coast, *Scientia Marina*, 75:155-162.

[37] Siavash, S., Fallah, A., (2011). Determination of copper, lead, cadmium and zinc content in commercially valuable fish species from the Persian Gulf using derivative potentiometric stripping analysis, *Microchemical Journal*, 98 (1): 156-162.

[38] García, D., Alva, M., (2013). Contenido de metales pesados en pescados comercializados en Iquitos, Nauta y Requena, Universidad Científica del Perú. *Revista: Ciencia amazónica (Iquitos)*, 3(1): 33-42.

[39] Márquez, A., (2008). Cuantificación de las concentraciones de metales pesados en tejidos de peces y crustáceos de la Laguna de Unare, estado Anzoátegui, Venezuela, *Revista Científica (Maracaibo)*, 18(1): 73-86.

[40] Fuentes, M., Rojas, L., Diaz, A., Martínez, G., (2010). Distribución de metales pesados en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, Sucre, Venezuela, *Revista de Biología Tropical*, 58(3): 129-140.

[41] Rojas, M., (2013), Determinación de la concentración de metales pesados en sedimentos superficiales de la Bahía de Rio Caribe, Estado Sucre, Venezuela, por dos métodos de extracción química secuencial, Trabajo Especial de Grado, Universidad de Oriente, Núcleo Sucre, Estado Sucre, Venezuela. Disponible en: [http://ri.biblioteca.udo.edu.ve/bitstream/123456789/3888/1/TESIS\\_MRO.pdf](http://ri.biblioteca.udo.edu.ve/bitstream/123456789/3888/1/TESIS_MRO.pdf)

[42] **Hernández, I, Castillo, M., Villamizar, E., Hernández, N., Rivero, M., Herrera, A., Siegert, B., Yallonardo, M., Angulo, D., Polanco, L., Moncada, J., (2009).** Monitoreo ambiental del medio marino costero en el área de influencia del condominio industrial de Jose. PDVSA, Petroleo, S.A.- Fundación Universidad Central de Venezuela. Informe Final- Campaña 2008.

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

[44] **Veltre, D., Moran, H., Barrera, W., Leal, I., (2010).** Contaminación por metales pesados (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, V, Y, Zn) en núcleos de sedimentos en la Bahía de Amuay. Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda. Departamento de química. Laboratorio de análisis químico. CICBA. VII Jornadas de Investigación en el marco del 30 Aniversario UNEFM. p 160.

[45] **Castillo, I., Acosta, V, Martínez, G., Nuñez, M., (2005).** Niveles de metales pesados en gónadas y músculo aductor del mejillón marrón, *Perna-Perna*, cultivado en la ensenada de Turpialito, Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela, *Zootecnia Tropical*, 23(2): 141-154.

[46] **Lemus, M., Laurent, C., Acagua, A., Cabrera, M., Aponte, A., Chung, K.,(2008).** Variación estacional de metales pesados en *Perna Viridis*, de la localidad de Guayacán, Península de Araya, Estado Sucre, Venezuela, *The Biologist*, (Lima), 8(2): 126-138.

[47] **Arroyo, R., (2013),** Evaluación de la concentración de metales pesados en Bivalvos de las especies *Perna-Perna* y *Perna-Viridis* (Mejillones) de El Morro de Puerto Santo, Edo. Sucre, Venezuela, Trabajo Especial de Grado, Universidad de

Oriente, Núcleo Sucre, Venezuela. Disponible en:

[http://ri.biblioteca.udo.edu.ve/bitstream/123456789/3365/1/TESIS\\_RA.pdf](http://ri.biblioteca.udo.edu.ve/bitstream/123456789/3365/1/TESIS_RA.pdf)

**[48] Zapata, E., Rojas, L., Sánchez, G., Barreto, M., (2012).** Metales pesados y biomarcadores relacionados en *Perna-Viridis* (Bivalvia: Mytilidae) recolectado en las costas del estado Sucre, Venezuela, *Ciencias Marinas*, 38(3).

**[49] Cedeño, A., (2011).** Metales pesados, Metalotioninas y relación ARN/ADN del Bivalvo *Lima Scabra*, colectados en dos zonas de la Isla de Cubagua, Estado Nueva Esparta, Venezuela, Trabajo Especial de Grado, Universidad de Oriente, Núcleo Sucre, Venezuela. Disponible en: [http://ri.bib.udo.edu.ve/bitstream/123456789/2372/1/TESIS\\_AC.pdf](http://ri.bib.udo.edu.ve/bitstream/123456789/2372/1/TESIS_AC.pdf).

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

**[51] Pérez, M., (2007).** Metales trazas en tejidos blandos de *Callinectes ornatus* procedentes de las lagunas costeras Bocaripo y Chacopata (Península de Araya, Estado Sucre), *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 46 (2): 175-187.

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

**[53] Lanza, V., (2011),** Elementos traza detectados por plasma inductivamente acoplado (ICP) en pepitonas, *Arca zebra* (Mollusca, Arcidae) de dos localidades costeras del estado Sucre, Venezuela, *Zootecnia Tropical*, 29 (3): 363-372.

[54] **Herrera, A.T., (2011)**, Dinámica espacio-temporal de *Abudefduf saxatilis* (Peces: Pomacentridae) en el Parque Nacional Mochima y el Archipiélago Isla La Tortuga, Venezuela, Proyecto Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

[55] **Bester, C., Major, S., (2013)**, Ichthyology at the Florida Museum of Natural History, revisado en Diciembre del 2013. Disponible en: <http://www.flmnh.ufl.edu/fish/Gallery/Descript/SergeantMajor/SergeantMajor.html>

[56] **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.

[57] **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.

[58] **Palma, M., (2009)**. Evaluación del contenido de metales pesados en agua y peces del Lago de Valencia. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.

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

[60] **Jiménez, Y. y Álvarez, M., (2012)**. Determinación simultánea de Cd, Pb y Tl en orina mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica. Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela Y Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. CIENCIA 20(3), 175-184.

**[61] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).** Nutrición y alimentación de peces y camarones cultivados. Departamento de Pesca. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/field/003/ab492s/ab492s04.htm>

**[62] La Jornada ecológica (2010),** “Contaminación por petróleo”, Nro. Especial. Disponible en: <http://www.jornada.unam.mx/2010/08/02/eco-k.html>

**[63] PNUMA, Programa de Naciones Unidas para el medio ambiente (2010).** Análisis del flujo del comercio y revisión de prácticas de manejo ambientalmente racionales de productos conteniendo cadmio, plomo y mercurio en América Latina y el Caribe. Diciembre 2010. Disponible en: [http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Lead\\_Cadmium/docs/Trade\\_Reports/LAC/Trade\\_report\\_LAC\\_Spanish\\_and\\_English.pdf](http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Lead_Cadmium/docs/Trade_Reports/LAC/Trade_report_LAC_Spanish_and_English.pdf)

**[64] PROGRAMA INTERORGANISMOS PARA LA GESTION RACIONAL DE LAS SUBSTANCIAS QUIMICAS.** “Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente, Productos químicos, Evaluación mundial sobre el Mercurio”. Publicado por el PNUMA Productos Químicos, Ginebra, Suiza Diciembre de 2002. Versión en español publicada en Junio 2005. p 305.

**[65] Matthias, O., (1999),** Chemometrics, Statistics and computer application in analytical chemistry. Editorial Wiley-VCH, Germany.

**[66] Miller, J. y Miller, J. (2002).** Estadística y quimiometría para química analítica. Editorial Prentice Hall, sello autorizado por Pearson Education, S.A., Madrid 2002. Cuarta Edición.

**[67] Allsopp M., Costner P., Johnston P., (2001),** Incineración y salud humana, Reino Unido, Environ Sci Pollut Res, 8(2):141-145.

**[68] Oyarzun, R., Higuera, P. y Lillo, J., (2011).** Minería Ambiental, una intervención a los impactos y su remediación. Ediciones GEMM

## VII. APÉNDICES

**Apéndice 1.** Concentraciones determinadas en cada muestra analizada (peso seco).

Código	Mes	Región	Loc	Sitio	(g) Concentraciones (mg Kg <sup>-1</sup> )							
					peso	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Hg	Zn
M11	J	M	O	1	134,06	0,19	0,07	0,77	0,38	3,00	0,25	23,2
M12	J	M	O	1	124,68	0,08	0,02	0,47	0,18	1,24	0,25	22,2
M13	J	M	O	1	125,82	0,16	0,10	0,68	0,19	0,96	0,41	22,4
M14	J	M	O	1	120,99	0,12	0,03	0,53	0,16	0,67	0,30	20,9
M15	J	M	O	1	112,16	0,14	0,08	0,45	0,21	1,60	0,31	21,8
M16	J	M	O	1	123,56	0,06	0,03	0,31	0,14	0,77	0,26	23,2
M17	J	M	O	1	117,47	0,10	0,02	0,14	0,12	0,632	0,20	21,7
M18	J	M	O	1	113,92	0,07	0,04	0,12	0,16	0,57	0,36	25,1
M19	J	M	O	1	109,53	0,05	0,02	0,07	0,15	0,53	0,46	24,0
M110	J	M	O	1	122,42	0,08	0,02	0,11	0,16	0,55	0,42	23,5
M111	J	M	O	1	137,93	0,07	0,02	0,13	0,09	0,49	0,30	28,0
M21	J	M	O	2	144,18	0,10	0,04	0,10	0,13	0,75	0,32	23,4
M22	J	M	O	2	54,1	0,09	0,01	0,14	0,19	0,54	0,10	25,9
M23	J	M	O	2	95,31	0,10	0,02	0,08	0,21	0,59	0,30	25,5
M24	J	M	O	2	138,07	0,10	0,04	0,12	0,19	0,78	0,28	22,8
M25	J	M	O	2	127,6	0,12	0,05	0,09	0,08	0,57	0,26	22,0
M26	J	M	O	2	92,99	0,08	0,05	0,05	0,09	0,56	0,34	21,4
M27	J	M	O	2	100,24	0,09	0,01	0,13	0,12	0,66	0,28	21,1
M28	J	M	O	2	95,41	0,15	0,04	0,10	0,10	0,63	0,33	19,3
M29	J	M	O	2	120,56	0,15	0,10	0,16	0,15	0,59	0,79	23,2
M210	J	M	O	2	107,08	0,14	0,03	0,06	0,11	0,47	0,37	21,4
M31	J	M	O	3	102,77	0,09	0,00	0,07	0,09	0,53	0,21	21,3
M32	J	M	O	3	87,07	0,06	0,01	0,08	0,09	0,48	0,26	20,8
M33	J	M	O	3	101,18	0,19	0,02	0,15	0,09	0,57	0,24	21,0
M34	J	M	O	3	94,9	0,26	0,03	0,15	0,08	0,57	0,23	20,4
M35	J	M	O	3	80,11	0,23	0,03	0,08	0,10	0,83	0,15	27,2
M36	J	M	O	3	106,98	0,23	0,03	0,13	0,07	0,47	0,22	24,1
M37	J	M	O	3	109,57	0,07	0,01	0,06	0,06	0,47	0,23	24,3
M38	J	M	O	3	84,53	0,15	0,01	0,15	0,22	0,57	0,18	28,6
M39	J	M	O	3	95,18	0,12	0,03	0,14	0,10	0,61	0,23	28,7
M310	J	M	O	3	107,88	0,08	0,02	0,11	0,14	0,66	0,22	22,7
M41	J	M	E	4	88,95	0,16	0,04	0,09	0,21	0,89	0,20	30,0
M42	J	M	E	4	77,31	0,06	0,02	0,05	0,25	0,64	0,30	24,9
M43	J	M	E	4	90,51	0,07	0,03	0,07	0,09	0,70	0,20	21,6
M44	J	M	E	4	76,70	0,08	0,06	0,12	0,10	0,70	0,21	25,9
M45	J	M	E	4	80,60	0,10	0,03	0,12	0,08	0,77	0,14	28,5
M46	J	M	E	4	115,11	0,14	0,03	0,11	0,20	0,95	0,25	27,4
M47	J	M	E	4	116,23	0,05	0,04	0,47	0,19	0,81	0,22	27,9
M48	J	M	E	4	108,58	0,12	0,83	0,12	0,07	0,65	0,23	27,7
M49	J	M	E	4	67,42	0,06	0,01	0,15	0,13	0,52	0,18	26,6
M410	J	M	E	4	83,88	0,12	0,02	0,04	0,05	0,63	0,19	23,6

M51J	J	M	E	5	73,50	0,13	0,01	0,22	0,10	0,83	0,14	19,7
M52j	J	M	E	5	99,67	0,11	0,03	0,19	0,12	0,68	0,17	19,4
M53J	J	M	E	5	88,98	0,10	0,02	0,17	0,11	0,17	0,29	17,4
M54J	J	M	E	5	92,62	0,10	0,02	0,20	0,10	0,76	0,23	27,4
M51A	A	M	E	5	91,44	0,08	0,01	0,70	0,71	0,71	0,26	19,7
M52A	A	M	E	5	136,54	0,08	0,01	0,39	0,16	0,82	0,30	18,9
M53A	A	M	E	5	110	0,13	0,06	0,40	0,12	0,81	0,27	24,0
M54A	A	M	E	5	137,32	0,14	0,01	0,29	0,12	0,87	0,24	26,7
M55A	A	M	E	5	108,39	0,08	0,02	0,47	0,25	0,68	0,38	19,8
M56A	A	M	E	5	86,61	0,07	0,01	0,21	0,19	0,56	0,15	20,1
M57A	A	M	E	5	60,64	0,08	0,01	0,36	0,48	0,58	0,19	24,3
M61J	J	M	E	6	149,64	0,09	0,02	0,14	0,08	0,81	0,32	21,3
M62J	J	M	E	6	115,26	0,05	0,01	0,11	0,10	0,64	0,26	24,1
M63J	J	M	E	6	153,15	0,01	0,02	0,20	0,12	0,81	0,33	24,5
M64J	J	M	E	6	150,86	0,14	0,01	0,20	0,12	0,87	0,29	30,0
M65J	J	M	E	6	130,70	0,01	0,01	0,16	0,12	0,96	0,21	23,4
M66J	J	M	E	6	143,06	0,01	0,01	0,15	0,14	0,83	0,32	26,6
M61A	A	M	E	6	158	0,01	0,01	0,18	0,15	0,86	0,46	28,1
M62A	A	M	E	6	147,76	0,02	0,02	0,29	0,14	0,73	0,39	24,6
M63A	A	M	E	6	121,29	0,00	0,00	0,17	0,12	0,79	0,38	27,2
M64A	A	M	E	6	134,18	0,01	0,01	0,18	0,17	0,93	0,35	29,3
M65A	A	M	E	6	143,84	0,00	0,00	0,15	0,12	0,96	0,44	27,9
M66A	A	M	E	6	154,05	0,01	0,01	0,21	0,07	0,94	0,26	24,0
M67A	A	M	E	6	165,65	0,01	0,01	0,18	0,15	0,84	0,28	31,6
T21	J	T	E	8	86,14	0,11	0,21	0,18	0,08	0,89	0,23	32,4
T31	J	T	E	9	88,88	0,07	0,05	0,19	0,08	0,78	0,30	29,9
T32	J	T	E	9	110,34	0,05	0,05	0,07	0,17	0,77	0,29	24,8
T33	J	T	E	9	113,57	0,05	0,03	0,12	0,05	0,76	0,22	28,8
T34	J	T	E	9	90,83	0,09	0,05	0,14	0,06	1,23	0,42	56,7
T35	J	T	E	9	85,52	0,08	0,08	0,17	0,05	0,83	0,23	29,7
T36	J	T	E	9	73,52	0,08	0,01	0,07	0,03	0,65	0,10	38,8
T37	J	T	E	9	75,26	0,05	0,02	0,11	0,07	0,67	0,14	49,3
T38	J	T	E	9	76,88	0,14	0,03	0,15	0,15	0,81	0,20	48,1
T39	J	T	E	9	105,68	0,04	0,10	0,09	0,06	0,64	0,26	28,2
T310	J	T	E	9	104,02	0,07	0,02	0,06	0,04	0,68	0,21	32,2
T311	J	T	E	9	100,69	0,06	0,02	0,08	0,05	0,67	0,20	32,8
T312	J	T	E	9	94,08	0,05	0,05	0,05	0,05	0,61	0,24	41,6
T41	J	T	S	10	89,34	0,08	0,03	0,08	0,06	0,71	0,22	31,0
T42	J	T	S	10	81,53	0,07	0,02	0,07	0,05	0,64	0,17	34,2
T43	J	T	S	10	93,76	0,06	0,03	0,13	0,11	0,83	0,18	30,9
T51	J	T	S	11	89,52	0,06	0,05	0,16	0,09	0,64	0,25	30,7
T52	J	T	S	11	82,65	0,06	0,03	0,09	0,05	0,77	0,28	29,8
T53	J	T	S	11	111,87	0,11	0,04	0,11	0,06	0,79	0,17	30,5
T54	J	T	S	11	83,93	0,10	0,02	0,16	0,07	0,89	0,13	29,7
T55	J	T	S	11	107,25	0,07	0,03	0,14	0,07	0,64	0,22	27,4
T56	J	T	S	11	100,59	0,06	0,04	0,15	0,05	0,75	0,23	29,8
T57	J	T	S	11	86,35	0,08	0,05	0,12	0,04	0,73	0,20	27,7
T58	J	T	S	11	112,91	0,11	0,05	0,13	0,06	0,66	0,23	29,8
T59	J	T	S	11	100,17	0,05	0,09	0,14	0,06	0,69	0,25	26,5
T510	J	T	S	11	121,48	0,07	0,06	0,14	0,07	0,72	0,17	32,0
T511	J	T	S	11	97,32	0,04	0,09	0,13	0,05	0,79	0,17	32,3
T512	J	T	S	11	74,31	0,03	0,04	0,09	0,05	0,78	0,15	28,9

T513	J	T	S	11	110,81	0,18	0,04	0,10	0,06	0,79	0,22	26,9
T61	J	T	S	12	93,52	0,03	0,05	0,10	0,06	0,72	0,17	27,3
T62	J	T	S	12	99,98	0,09	0,04	0,09	0,07	0,85	0,21	30,9
T63	J	T	S	12	111,02	0,08	0,06	0,09	0,07	0,70	0,21	53,7
T64	J	T	S	12	59,48	0,07	0,03	0,06	0,07	0,75	0,11	56,7
T65	J	T	S	12	90,67	0,07	0,03	0,10	0,05	0,91	0,15	39,8
T66	J	T	S	12	66,61	0,09	0,03	0,12	0,06	0,71	0,14	50,3
T67	J	T	S	12	85,22	0,12	0,03	0,09	0,04	0,73	0,18	33,3
T68	J	T	S	12	106,27	0,17	0,11	0,15	0,14	0,89	0,15	53,7
T69	J	T	S	12	90,32	0,20	0,06	0,14	0,06	0,67	0,24	47,2

---

**Apéndice 2.** Análisis de correlaciones. Coeficiente de correlación de Spearman y estadísticos P y R.

	<b>Peso</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Zn</b>
<b>Peso</b>		-0,1452 ( 103)	-0,0786 (103)	0,3215 (103)	0,3086 (103)	0,2341 (103)	0,6109 (103)	-0,2686 (103)
		0,1426	0,4274	0,0012	0,0018	0,0181	0,0000	0,0066
<b>Pb</b>	-0,1452 ( 103)		0,2583 ( 103)	0,0664 (103)	0,1175 (103)	-0,0656 (103)	-0,1444 (103)	-0,1809 (103)
		0,1426	0,0091	0,5027	0,2354	0,5079	0,1447	0,0678
<b>Cd</b>	-0,0786 (103)	0,2583 ( 103)		-0,1001 (103)	-0,2544 (103)	0,1064 (103)	-0,0464 (103)	0,2579 (103)
		0,4274	0,0091	0,3121	0,0102	0,2824	0,6391	0,0092
<b>Ni</b>	0,3215 (103)	0,0664 (103)	-0,1001 (103)		0,4734 (103)	0,4035 (103)	0,2147 (103)	-0,2494 (103)
		0,0012	0,5027	0,3121	0,0000	0,0000	0,0302	0,0118
<b>Cr</b>	0,3086 (103)	0,1175 (103)	-0,2544 (103)	0,4734 (103)		0,0687 (103)	0,3950 (103)	-0,4860 (103)
		0,0018	0,2354	0,0102	0,0000	0,4878	0,0001	0,0000
<b>Cu</b>	0,2341 (103)	-0,0656 (103)	0,1064 (103)	0,4035 (103)	0,0687 (103)		0,0500 (103)	0,2501 (103)
		0,0181	0,5079	0,2824	0,0000	0,4878	0,6136	0,0116
<b>Hg</b>	0,6109 (103)	-0,1444 (103)	-0,0464 (103)	0,2147 (103)	0,3950 (103)	0,0500 (103)		-0,3796 (103)
		0,0000	0,1447	0,6391	0,0302	0,0001	0,6136	0,0001
<b>Zn</b>	-0,2686 (103)	-0,1809 (103)	0,2579 (103)	-0,2494 (103)	-0,4860 (103)	0,2501 (103)	-0,3796 (103)	
		0,0066	0,0678	0,0092	0,0118	0,0000	0,0116	0,0001

**Apéndice 3. A. Resultados del análisis PCA.** Pesos (loadings) para cada componente principal por variable.

<b>Pesos de los componentes</b>			
<b>PC</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Peso	0,450606	-0,283341	0,29673
Pb	-0,0892038	0,514351	-0,236656
Cd	-0,0969545	0,450469	0,401611
Ni	0,471732	0,445387	-0,0466216
Cr	0,413423	0,312725	-0,348934
Cu	0,199328	0,25503	0,594271
Hg	0,454676	-0,27032	0,197576
Zn	-0,373745	0,134009	0,42253

**Apéndice 3.B. Resultados del análisis PCA.** Tabla de los scores para cada componente por muestra en el Parque Nacional Mochima.

Scores por muestra						Scores por muestra						Scores por muestra					
Muestras			PA1	PA2	PA3	Muestras			PA1	PA2	PA3	Muestras			PA1	PA2	PA3
1	1	1	3,75741	3,94763	-1,09093	1	1	3	-0,6637	1,23358	-1,84545	1	2	5	1,21628	0,331231	0,181758
1	1	1	2,64373	1,28377	1,26046	1	1	3	-1,4968	1,73204	-0,871765	1	2	5	2,83973	0,381072	-1,00935
1	1	1	3,60494	3,04645	1,29968	1	1	3	-0,8398	0,628403	-1,70303	1	2	5	-0,17201	-0,05679	-2,03974
1	1	1	2,24924	0,944851	-0,751708	1	1	3	-0,6831	-1,61224	-1,10574	1	2	5	1,22525	1,80817	-3,19887
1	1	1	2,96493	3,33654	2,95085	1	1	3	-0,6183	0,732397	-1,98857	1	2	6	1,44936	-1,22843	0,656688
1	1	1	1,34125	-0,145988	0,0842271	1	1	3	-0,6827	0,053532	-0,702534	1	2	6	0,200049	-1,42623	-0,44234
1	1	1	0,0701677	-0,475396	-0,897461	1	1	3	0,0145	-0,599263	-0,791472	1	2	6	1,9467	-1,73995	1,04821
1	1	1	0,795897	-0,941045	-0,325814	1	2	4	-0,4679	1,45513	-0,247424	1	2	6	1,30349	-0,24047	0,674896
1	1	1	1,17212	-2,01425	-0,455031	1	2	4	0,1022	-0,516638	-1,24653	1	2	6	0,954167	-1,13254	0,822958
1	1	1	1,3649	-1,54293	-0,538657	1	2	4	-0,7158	-0,529855	-0,582426	1	2	6	1,57937	-1,76686	0,877864
1	1	1	0,461387	-1,61598	-0,318776	1	2	4	-1,0136	0,428463	-0,203266	1	2	6	2,78575	-2,22197	1,54931
1	1	2	1,17525	-0,785384	0,49296	1	2	4	-1,3682	0,474271	-0,376201	1	2	6	2,47231	-1,53935	0,696044
1	1	2	-1,63874	0,540276	-2,41703	1	2	4	0,5971	0,696615	0,274708	1	2	6	1,46262	-2,02138	0,622812
1	1	2	0,208015	-0,437676	-1,20945	1	2	4	1,5715	0,960828	0,209743	1	2	6	1,82144	-1,36513	1,20944
1	1	2	1,23558	-0,266479	0,154124	1	2	4	-0,5542	-0,169253	-0,265295	1	2	6	2,33984	-2,28968	1,70412
1	1	2	0,0310934	-0,531107	-0,337104	1	2	4	-1,169	-0,389227	-1,71844	1	2	6	1,57781	-1,61482	1,37607
1	1	2	-0,174575	-0,912954	-0,477148	1	2	4	-1,4163	-0,380523	-1,04893	1	2	6	1,71515	-1,67248	1,30239
1	1	2	0,27871	-0,795917	-0,931331	1	2	5	-0,6207	0,865432	-1,21947						
1	1	2	0,120827	-0,086606	-0,845531	1	2	5	-0,1587	0,292802	-1,06785						
1	1	2	0,153368	1,17605	-0,067356	1	2	5	0,5331	-0,145644	-0,51386						
1	1	2	0,245698	-0,923184	-1,17874	1	2	5	-0,1734	0,16748	-0,368975						
1	1	3	-0,550702	-1,23484	-1,52839	1	2	5	4,7988	3,2255	-3,41334						
1	1	3	-0,545709	-1,41844	-1,53179	1	2	5	2,4694	-0,207579	-0,164379						
1	1	3	-0,312755	0,310779	-1,56258	1	2	5	1,149	1,44366	0,255671						

**Apéndice 3. C. Resultados del análisis de PCA.** Tabla de los scores para cada componente por muestra en Isla La Tortuga.

			Scores por muestra						Scores por muestra		
Muestras			PA1	PA2	PA3	Muestras			PA1	PA2	PA3
2	3	8	-1,2174	3,37151	2,94337	2	4	11	-1,17446	0,06077	0,186572
2	3	9	-0,149407	0,065946	0,626241	2	4	11	-0,601157	-0,02922	0,231959
2	3	9	0,454028	-0,53309	0,36029	2	4	11	-0,537198	0,08991	0,882801
2	3	9	-0,390844	-0,84373	0,567352	2	4	11	-0,693235	0,01864	0,795413
2	3	9	-0,389154	0,723697	3,92145	2	4	11	-1,25553	0,4764	1,38755
2	3	9	-0,869611	0,810712	1,0643	2	4	11	-1,62224	-0,24761	0,216448
2	3	9	-2,67454	-0,19779	-0,43584	2	4	11	-0,604563	0,63577	0,046195
2	3	9	-2,52024	-0,03522	0,399102	2	4	12	-1,09424	-0,44301	0,306421
2	3	9	-1,60906	1,4014	0,404713	2	4	12	-0,808158	0,05265	0,684403
2	3	9	-0,698627	-0,16876	1,08509	2	4	12	-1,85265	0,26521	1,76813
2	3	9	-1,1328	-0,94436	0,140058	2	4	12	-3,47026	0,6905	0,849588
2	3	9	-1,16064	-0,87703	0,06905	2	4	12	-1,64852	0,21311	1,11465
2	3	9	-1,70923	-0,62212	0,786865	2	4	12	-2,79631	0,6994	0,471127
2	4	10	-1,1549	-0,38804	0,033324	2	4	12	-1,66994	0,23137	-0,04107
2	4	10	-1,87149	-0,48667	-0,33466	2	4	12	-1,85586	2,92801	2,2126
2	4	10	-0,716793	0,012127	0,294021	2	4	12	-1,9008	1,59468	0,611856
2	4	11	-0,667998	-0,13555	0,068532						
2	4	11	-0,788063	-0,64401	0,380157						
2	4	11	-0,877545	0,180251	0,438407						
2	4	11	-1,18242	0,580931	0,021376						
2	4	11	-0,466199	-0,63892	-0,18789						
2	4	11	-0,584758	-0,37033	0,525172						

**Apéndice 4. A. Resultados del análisis FA.** Tablas de autovalores y pesos (loadings) obtenidos para cada variable por factor.

<b>FA</b>	<b>Autovalor</b>
1	2,32929
2	1,52097
3	1,39132
4	0,94916
5	0,647971
6	0,539797
7	0,386368
8	0,235126

<b>Loading antes de Rotación</b>			
<b>FA</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Pes			
o	0,687716	-0,349437	0,350005
Pb	-0,136143	0,634336	-0,279145
Cd	-0,147972	0,555552	0,473717
Ni	0,719958	0,549284	-0,0549922
Cr	0,630967	0,385676	-0,411582
Cu	0,304215	0,314522	0,700968
Hg	0,693927	-0,333379	0,233049
Zn	-0,570411	0,16527	0,498392

<b>Loading después de Rotación</b>			
<b>FA</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Peso	0,175398	0,826353	0,0627723
Pb	0,358739	-0,587833	0,156836
Cd	0,00822304	-0,213386	0,713681
Ni	0,853075	0,141696	0,274342
Cr	0,839198	0,0177839	-0,108146
Cu	0,11851	0,335258	0,745912
Hg	0,235164	0,76891	-0,0215103
Zn	-0,526632	-0,260163	0,506015

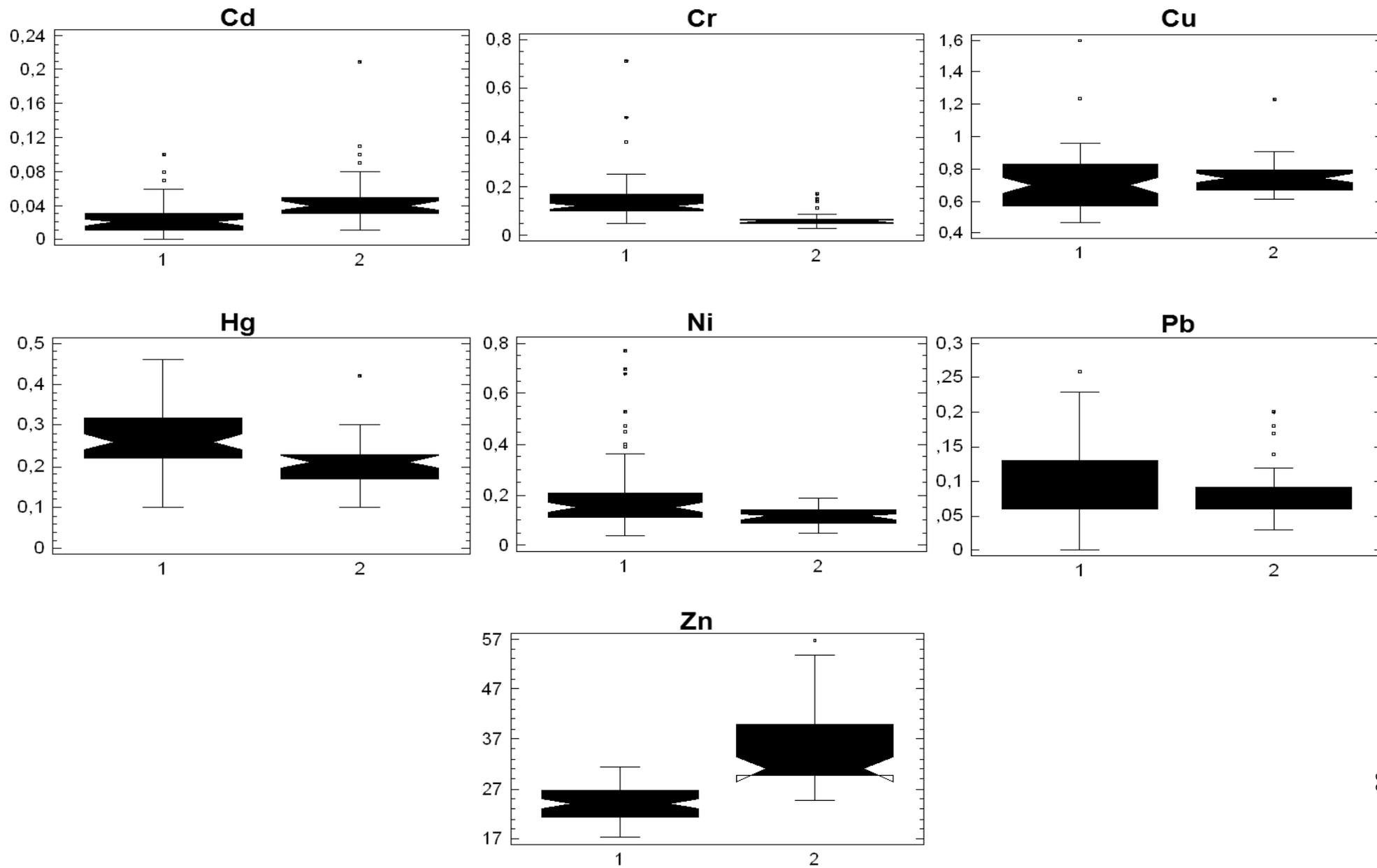
**Apéndice 4. B. Resultados del análisis FA.** Tabla de los scores después de la rotación para cada factor por muestra en el Parque Nacional Mochima.

			Scores por muestra						Scores por muestra						Scores por muestra		
Muestras			FA1	FA2	FA3	Muestras			FA1	FA2	FA3	Muestras			FA1	FA2	FA3
1	1	1	7,4023	0,460873	1,7992	1	1	3	0,953008	-2,54811	-0,823426	1	2	5	1,50508	1,11376	0,39108
1	1	1	3,24833	2,47039	2,08394	1	1	3	-0,1005	-3,25524	0,481765	1	2	5	3,91908	2,12765	-0,73203
1	1	1	5,50272	2,21315	3,39979	1	1	3	0,27904	-2,21849	-1,13089	1	2	5	0,722525	-1,2118	-1,96773
1	1	1	3,51712	1,24667	-0,060986	1	1	3	-1,34135	-0,12597	-2,21955	1	2	5	4,09639	-1,7238	-1,71896
1	1	1	4,20802	2,21282	5,18839	1	1	3	0,731714	-2,21512	-1,3289	1	2	6	0,488776	2,72968	-0,31328
1	1	1	1,36796	1,53564	-0,055243	1	1	3	-0,40176	-1,1143	-0,611166	1	2	6	-0,533981	1,00213	-1,47306
1	1	1	0,176767	-0,05765	-1,20052	1	1	3	-0,01917	0,030029	-1,19037	1	2	6	0,517845	3,81884	-0,32988
1	1	1	0,409101	1,32937	-1,01761	1	2	4	0,575386	-1,6633	0,847356	1	2	6	0,985293	1,87606	0,43465
1	1	1	0,165476	2,42398	-1,93804	1	2	4	0,348135	-0,17875	-1,56175	1	2	6	-0,080172	2,23645	-0,07526
1	1	1	0,740166	2,23922	-1,6739	1	2	4	-0,89009	-0,66452	-0,9266	1	2	6	0,166795	3,36889	-0,50333
1	1	1	-0,42676	1,47415	-1,50128	1	2	4	-0,75311	-1,46353	0,144026	1	2	6	0,899347	5,29757	-0,22806
1	1	2	0,557485	2,04063	-0,136208	1	2	4	-1,03937	-1,9541	0,021425	1	2	6	1,40862	4,0317	-0,52595
1	1	2	-0,343879	-3,35686	-1,85487	1	2	4	1,01361	0,259403	0,760785	1	2	6	-0,017303	3,29738	-0,92968
1	1	2	0,503043	-0,10684	-1,47067	1	2	4	2,3171	1,04152	0,874063	1	2	6	0,555508	3,50406	0,10129
1	1	2	1,13503	1,55018	-0,075724	1	2	4	-0,61279	-0,59039	-0,364304	1	2	6	0,280349	4,96722	-0,12239
1	1	2	-0,166949	0,237478	-0,710717	1	2	4	-0,7724	-1,83295	-1,88833	1	2	6	0,034934	3,52021	0,07995
1	1	2	-0,590907	0,226517	-1,12025	1	2	4	-1,35739	-1,7419	-1,24357	1	2	6	0,184596	3,66488	-0,03501
1	1	2	0,209808	0,371145	-1,47291	1	2	5	0,45934	-1,90817	-0,503363						
1	1	2	0,472572	-0,25831	-0,866055	1	2	5	0,519521	-0,93794	-0,79117						
1	1	2	0,999912	-0,72514	0,799434	1	2	5	0,74038	0,385044	-0,604227						
1	1	2	0,202311	0,298417	-1,80002	1	2	5	0,091209	-0,49447	-0,222111						
1	1	3	-0,739457	-0,48406	-2,34405	1	2	5	9,16929	0,833812	-0,950764						
1	1	3	-0,856558	-0,34829	-2,48261	1	2	5	2,70941	2,61479	-0,358798						
1	1	3	0,590113	-1,37084	-1,24275	1	2	5	2,148	0,280903	1,28179						

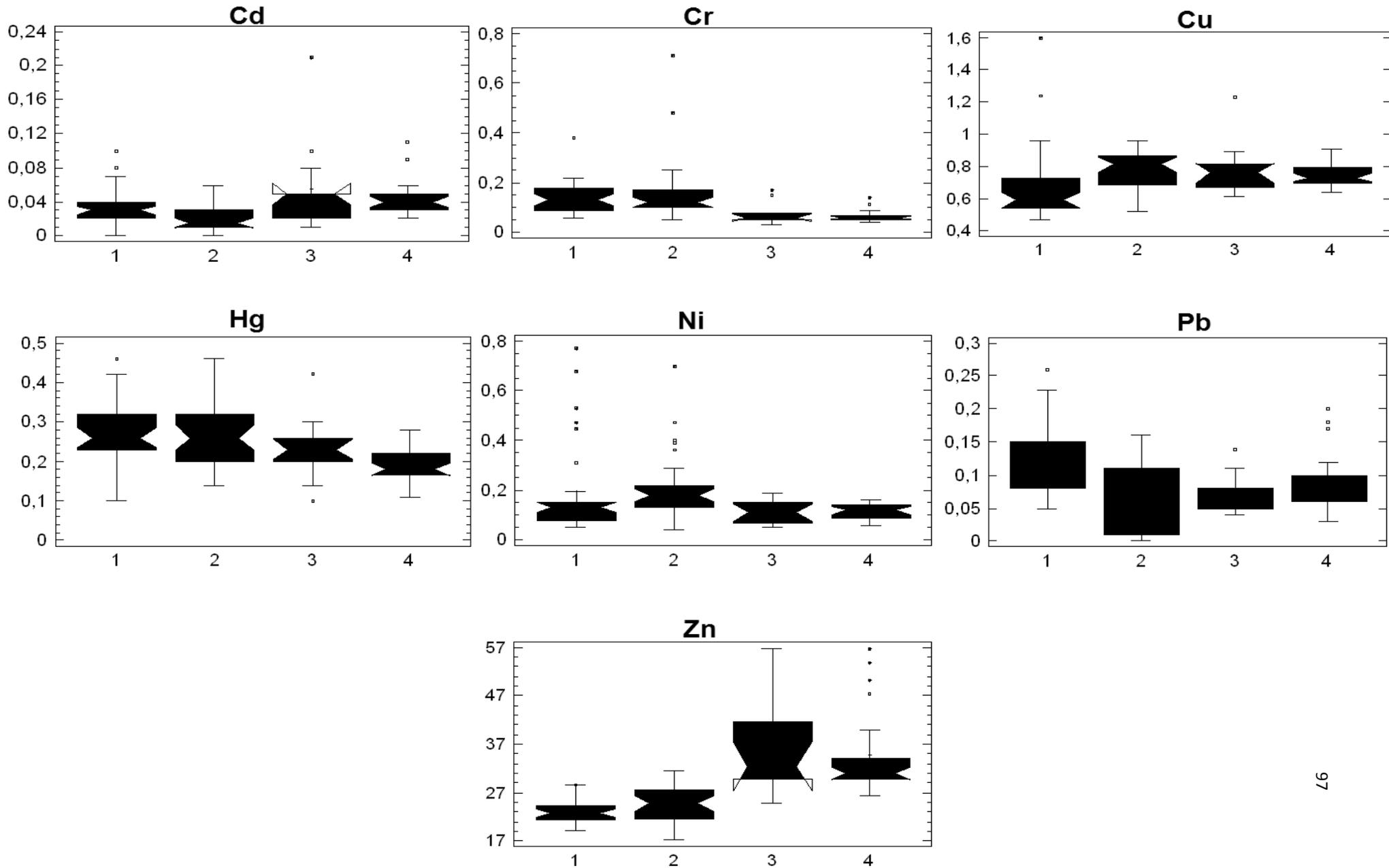
**Apéndice 4. C. Resultados del análisis FA.** Tabla de los scores después de la rotación para cada factor por muestra en Isla La Tortuga.

			Scores por muestra						Scores por muestra		
Muestras			FA1	FA2	FA3	Muestras			FA1	FA2	FA3
2	3	8	-0,461457	-2,13814	5,29245	2	4	11	-1,36502	-1,15911	0,245216
2	3	9	-0,416075	0,128103	0,643992	2	4	11	-0,80337	-0,47788	0,210157
2	3	9	-0,019571	1,0435	-0,061143	2	4	11	-0,95534	-0,15469	0,912243
2	3	9	-1,2755	0,503602	-0,07685	2	4	11	-1,13794	-0,31059	0,780272
2	3	9	-1,78143	1,1427	4,25035	2	4	11	-1,73647	-0,90967	1,68903
2	3	9	-0,925557	-0,92234	1,62165	2	4	11	-2,09062	-1,3837	0,055467
2	3	9	-2,93347	-2,85078	-0,50336	2	4	11	-0,27011	-1,05887	0,524343
2	3	9	-3,0407	-2,36853	0,403014	2	4	12	-1,67205	-0,64976	-0,014135
2	3	9	-1,04751	-2,46005	1,44794	2	4	12	-1,19204	-0,51237	0,702663
2	3	9	-1,40636	-0,02834	0,916345	2	4	12	-2,72802	-1,17381	1,90566
2	3	9	-1,97695	-0,41573	-0,54001	2	4	12	-3,82697	-3,63618	1,38309
2	3	9	-1,9294	-0,53047	-0,557008	2	4	12	-2,22837	-1,26971	1,24498
2	3	9	-2,70867	-0,90288	0,320944	2	4	12	-2,88708	-3,14564	1,0179
2	4	10	-1,57521	-0,89601	-0,23073	2	4	12	-1,69946	-1,91412	0,165665
2	4	10	-2,27456	-1,75931	-0,63684	2	4	12	-1,13684	-2,86319	4,28757
2	4	10	-0,934267	-0,59448	0,301682	2	4	12	-1,34117	-2,79174	1,7922
2	4	11	-0,87397	-0,5564	-0,021386						
2	4	11	-1,49879	-0,14955	-0,098697						
2	4	11	-1,06851	-0,80574	0,565379						
2	4	11	-0,944547	-1,62953	0,47227						
2	4	11	-0,868181	-0,12001	-0,638838						
2	4	11	-1,15304	-0,06041	0,235917						

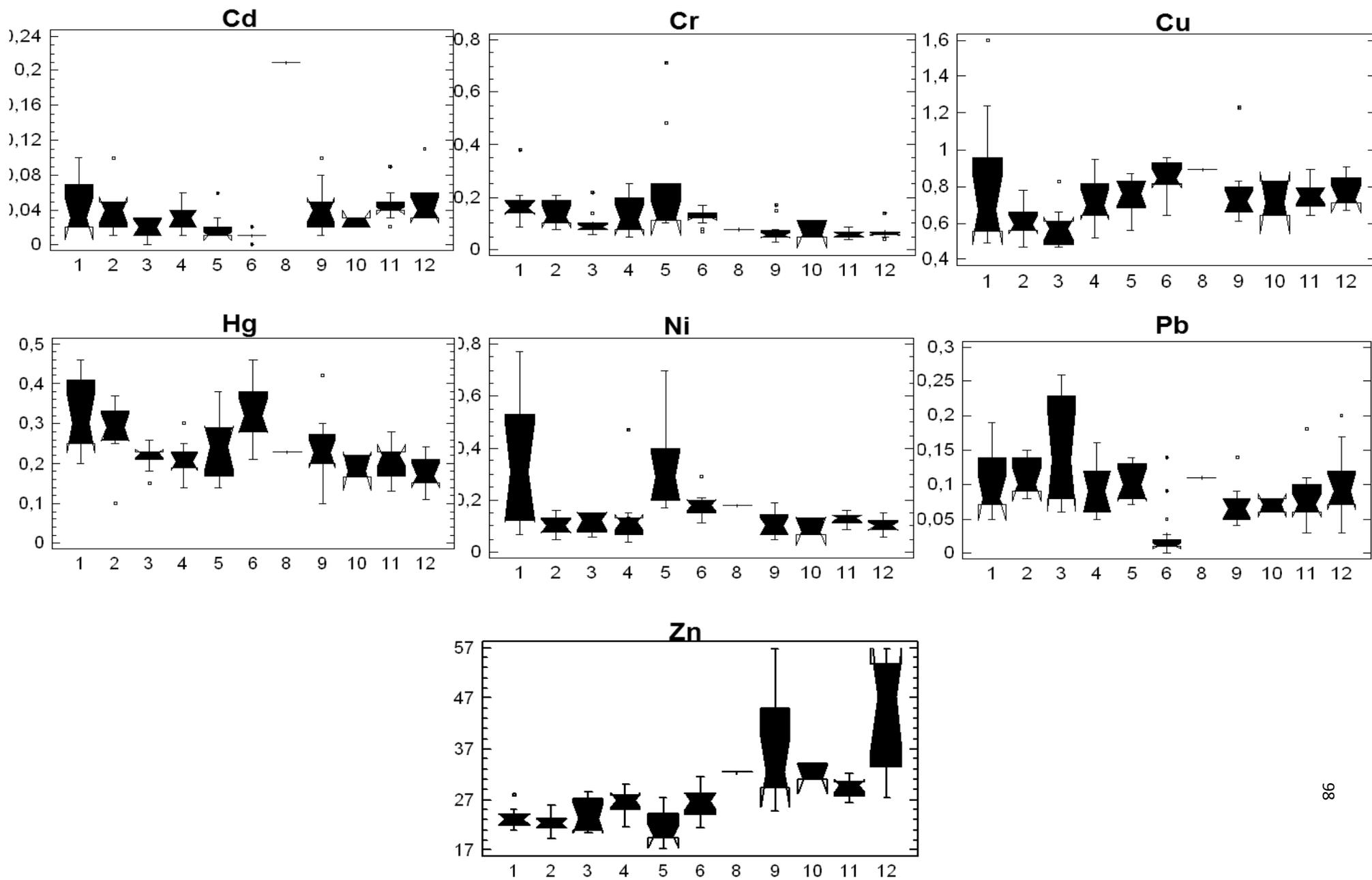
**Apéndice 5.** Gráfico de Cajas y bigotes para cada elemento por Región.



**Apéndice 6.** Gráfico de Cajas y bigotes para cada elemento por Localidad.



Apéndice 7. Gráfico de Cajas y bigotes para cada elemento por Sitios.



**Apéndice 8.** Tabla del estadístico T de la prueba de Contraste Rápido de Tukey\*

<b>Elemento</b>	<b>Sitios</b>	<b>T<sub>obt</sub></b>	<b>Diferencias significativas</b>
Cd	5 y 6	5	NO
	11 y 5	7,5	SI
Cr	5 y 1	2	NO
	2 y 11	12,5	SI
Cu	2 y 1	0	NO
	6 y 2	7	SI
Hg	6 y 1	1	NO
	1 y 12	6	SI
Ni	1 y 5	0	NO
	6 y 12	6	SI
Pb	3 y 2	0	NO
	2 y 11	8,5	SI
Zn	9 y 10	0	NO
	11 y 6	6	SI

\*El valor del estadístico T es  $\geq 6$  ( $P \geq 0,05$ ) independientemente de N.