



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA

CONCENTRACIÓN DE ALGUNOS METALES PESADOS, Cu, Pb, Cr,
Cd, Fe, Zn Y Mn; EN LAS AGUAS SUPERFICIALES DE LA ZONA
COSTERA ADYACENTE A LA CIUDAD DE CUMANÁ
(Modalidad: Investigación)

YULMARIS ELENA MAGO PEROZA

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN BIOLOGÍA

CUMANÁ ,2009

CONCENTRACIÓN DE ALGUNOS METALES PESADOS, Cu, Pb, Cr, Cd,
Fe, Zn Y Mn, EN LAS AGUAS DE ZONA COSTERA ADYACENTE A LA
CIUDAD DE CUMANÁ.

APROBADO POR:

Prof. William Senior Ph.D.
(Asesor)

Prof. Ivis Fermín M.Sc
(Co-Asesora)

Jurado Principal

Jurado Principal

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL	i
DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTO	iv
LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
RESUMEN	ix
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	7
1. Área De Estudio	7
2. Diseño Del Muestreo	8
3. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS	9
3.1. Temperatura y pH	9
3.2. Oxígeno	10
3.3. Determinación del material en suspensión (MES)	11
3.4. Contenido de materia orgánica (MOT)	12
3.5. Determinación de las concentraciones de Cu, Cd, Zn, Pb, Fe, Mn, Cr y Ni en las diferentes fracciones	12
4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	14
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
1. Temperatura	15
2. pH:	19
3. Oxígeno	23
4. Materia En Suspensión	27
5. Materia Orgánica	31

6. Metales	35
6.1. Cadmio	35
6.2. Cobre	43
6.3. Cromo	49
6.4. Hierro	56
6.5. Manganeso	62
6.6. Níquel	68
6.7. Plomo	75
6.8. Zinc	82
7. Principales Correlaciones	87
CONCLUSIONES	90
BIBLIOGRAFÍA	91
HOJA DE METADATOS	96

DEDICATORIA

A Dios por permitirme estar en este mundo y darme la oportunidad de alcanzar esta meta.

A mis padres por su amor incondicional. Por haber hecho de mí la persona quien soy.

A mis abuelos que desde el cielo estarán muy contentos por este éxito, sin ellos nada hubiera sido posible.

A mi esposo José Leonardo, porque esta siempre brindándome amor, apoyo, comprensión y ser tan especial. En el desarrollo de mi carrera fue muy imprescindible su compañía

A mi querida hija Claudia Victoria que sirvió de estímulo para terminar esta etapa de mi vida. Este logro le sirva de guía para sus estudios para que así consiga su superación.

A mis hermana Limarys y Daniela; Y a mis sobrinos Daniel y Carla porque mis alegrías son también de ellos.

AGRADECIMIENTO

A la Embajada Británica de Caracas y el PNUMA por el financiamiento a través del proyecto N°: QLC-2323-2288-2661-2102 (Environmental Assessment and Stakeholder Participation in Pollution Control for the Manzanares River Catchment, Venezuela).

A la Fundación Río Manzanares por el apoyo brindado.

Al Instituto Oceanográfico de Venezuela de la Universidad de Oriente por prestar sus instalaciones y equipos para la realización de esta investigación.

Al profesor William Senior Ph. D. por su asesoría.

A Ivis por su valiosa asesoría, motivación y dedicación, amistad, incondicional apoyo, sugerencias y correcciones realizadas.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron en la realización de este trabajo. Muchas gracias.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Referencias para las estaciones establecidas en la recolección de las muestras de agua superficial de la zona costera de Cumaná.....	9
Tabla 2. Longitudes de onda (nm) utilizadas en el espectrofotómetro de absorción atómica para medir los metales evaluados en este estudio.	14

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Ubicación geográfica de las estaciones muestreadas para la realización del estudio. _____ 8
- Figura 2. Variación estacional de la temperatura en las aguas de la zona marino-costera de la ciudad de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequía y C) transición _____ 18
- Figura 3. Variación estacional del pH en las aguas de la zona marino-costera de la ciudad de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequía y C) transición _____ 22
- Figura 4. Variación estacional del oxígeno en las aguas de la zona marino-costera de la ciudad de Cumaná en periodos de (A) lluvia, (B) sequía y (C) transición _____ 26
- Figura 5. Distribución espacial del material suspendido en las aguas de la zona marino-costera de la ciudad de Cumaná en periodos de (A) lluvia, (B) sequía y (C) transición _____ 30
- Figura 6. Distribución espacial de la materia orgánica en las aguas de la zona marino-costera de la ciudad de Cumaná en periodos de (A) lluvia, (B) sequía y (C) transición _____ 33
- Figura 7. Distribución espacial de cadmio total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino-costera de Cumaná en periodos de A) lluvia; B) sequía y C) transición. ____ 38
- Figura 8. Fraccionamiento de cadmio en las aguas superficiales de la zona marino-costera de Cumaná en periodos de A) lluvia ; B) sequía y C) transición. _____ 42
- Figura 9. Distribución espacial de cobre total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino-costera de Cumaná en periodos de A) lluvia; B) sequía y C) transición. ____ 47
- Figura 10. Fraccionamiento de cobre en las aguas superficiales de la zona

marino- costera de Cumaná en periodos de A) lluvia ; B) sequía y C) transición. _____	48
Figura 11. Distribución espacial de cromo total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino- costera de Cumaná en periodos de A) lluvia; B) sequía y C) transición. ____	52
Figura12. Fraccionamiento de cromo en las aguas superficiales de la zona marino- costera de Cumaná en periodos de A) lluvia; B) sequia y C) transición _____	53
Figura 13. Distribución espacial de hierro total (mg/l) en la zona marino- costera de Cumaná en periodos de A) lluvia, B) sequia y C) transición. ____	59
Figura 14. Fraccionamiento de hierro en las aguas superficiales de la zona marino- costera de Cumaná en periodos de A) lluvia ; B) sequía y C) transición. _____	61
Figura15. Distribución espacial de manganeso total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino- costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición. ____	65
Figura16. Fraccionamiento del Manganeso ($\mu\text{g/l}$) en las aguas superficiales de la zona marino- costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición. _____	67
Figura17. Distribución espacial de níquel total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino- costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición. ____	71
Figura18. Fraccionamiento del Níquel ($\mu\text{g/l}$) en las aguas superficiales de la zona marino- costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición. _____	74
Figura19. Distribución espacial de plomo total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino- costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición. ____	79
Figura 20. Fraccionamiento del plomo ($\mu\text{g/l}$) en las aguas superficiales de la zona marino- costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición. _____	81

Figura 21. Distribución espacial de Zinc total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino-costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición. _____85

Figura 22. Fraccionamiento de zinc en las aguas superficiales de la zona marino- costera de Cumana en periodo de A)lluvia, B)sequía y C)transición.

_____86

RESUMEN

Se determinaron las concentraciones de los metales (Cd, Cu, Cr, Mn, Fe, Pb, Zn y Ni) en la materia en suspensión de las aguas superficiales de la zona marino-costera adyacente a la ciudad de Cumaná; además de analizar los parámetros físicos- químicos como la temperatura, oxígeno y pH. Para ello, se realizaron 5 muestreos trimestrales, los cuales se dividieron en tres periodos (lluvia, sequía y transición) en 22 estaciones durante el periodo 2004-2005. Se utilizó el método de espectrofotometría de absorción atómica para determinar las concentraciones de los metales totales. Obteniéndose valores promedio para el período lluvioso de 26,4 °C para la temperatura; 8,15 unidades de pH; 5,77 de oxígeno; 109,65 mg/l de materia en suspensión; 51,49 mg/l de materia orgánica; 10,74 µg/l de cadmio; 13,18 µg/l de cobre; 21,28 µg/l de cromo; 173,58 mg/l de hierro; 23,34 µg/l de manganeso; 11,49 µg/l de níquel; 33,17 µg/l de zinc. Los valores encontrados durante el período de sequía registraron los siguientes promedios: 23,72 °C de temperatura; 8,27 unidades de pH; 67,75 mg/l de materia en suspensión; 33,96 mg/l de materia orgánica; 2,32 µg/l de cadmio; 4,08 µg/l de cobre; 11,78 µg/l de cromo; 164,67 mg/l de hierro; 11,45 µg/l de manganeso; 3,84 µg/l de níquel; 26,77 µg/l de zinc. En cuanto a la época de transición 26,65 °C para la temperatura; 7,52 unidades de pH; 4,96 de oxígeno; 42,55 mg/l de materia en suspensión; 33,77 mg/l de materia orgánica; 7,4 µg/l de cadmio; 3,12 µg/l de cobre; 9,04 µg/l de cromo; 220,03 mg/l de hierro; 22,50 µg/l de manganeso; 4,15 µg/l de níquel; 22,73 µg/l de zinc. Los resultados obtenidos indican que la temperatura presentó un comportamiento relacionado con la época del año, dominados por los períodos de surgencia. En cuanto a la materia orgánica y la materia en suspensión sus concentraciones variaron mucho con las épocas siendo la mayor en la de lluvia. Los metales que se encontraron principalmente en las fracciones intercambiables y asociados a los carbonatos y que por lo tanto están biodisponibles, fueron: cadmio, manganeso, plomo y hierro; estos metales presentaron una alta proporción de origen antrópico mientras que el cobre, cromo, níquel y zinc, mostraron un mayor porcentaje asociado a los componentes residuales o refractarios. Las concentraciones de metales totales encontradas en este estudio violan las normas nacionales establecidas para aguas destinadas al contacto humano ya sea total o parcial, hecho que pone de manifiesto el peligro para la salud de las personas que se encuentran asentadas a las márgenes de la zona costera.

INTRODUCCIÓN

La zona costera corresponde a una banda de amplitud variable de interacción e intercambio entre el ecosistema marino y terrestre. En esta zona, es normal la inclusión de estuarios y cuencas hidrográficas asociadas. Los límites de la zona costera son variables y pueden estar basados en diversos criterios que van desde límites arbitrarios, unidades de relieve, límites naturales del espacio litoral, áreas de desembocaduras de influencia costera o por elementos físicos, artificiales o naturales de fácil identificación (Gallardo, 1976; Gallardo y Palacios, 1991; Sorensen *et al.*, 1990).

En la legislación venezolana, según el Decreto de Ley Zona Costera 1468 ha sido definida la zona costera, como la unidad geográfica de ancho variable, conformada por una franja terrestre, espacio acuático adyacente y sus recursos, en la cual se interrelacionan diversos ecosistemas, procesos y usos presentes en el espacio continental insular (MARNR, 1995). Uno de los usos más importantes y sensibles es el uso directo o indirecto (ríos) de las aguas marinas costeras, como receptor final de desechos líquidos, sólidos y gaseosos, asumiendo que la capacidad asimilativa (auto depuración) de las aguas costeras es ilimitada. Las aguas costeras constituyen aproximadamente el 10% del agua marina y aporta el 90% de la productividad primaria, por lo que es tremendamente importante mantener sus características y compatibilidad con los usos de pesca, acuicultura, transporte marítimo, recreación, etc (Rosas, 2001). La calidad de las aguas costeras se define como las características químicas, físicas y biológicas que se pueden evaluar. Ésta evaluación se realiza determinando los estándares de calidad de agua tanto en el ámbito local, nacional o internacional. El

estándar de calidad es el límite máximo del contaminante que puede estar presente en el agua sin que afecte la salud de todos los seres vivos. Las aguas de las áreas de transición entre la tierra y el mar, como lo son los estuarios, son enriquecidas continuamente con elementos nutritivos y materia orgánica por los aportes de los ríos debido a que estos son el principal vehículo de transporte de constituyentes químicos hacia el ambiente marino costero, especialmente los metales pesados (Zhang *et al.*, 1992; Yeats, 1993; Rosas, 2001).

El destino de los metales pesados en el ambiente acuático es de extrema importancia debido a su impacto en el ecosistema, ya que, estos pueden dar lugar a fenómenos de toxicidad, aún estando en concentraciones muy bajas, afectando el desarrollo y vida de los organismos y magnificándose a través de la cadena alimentaria. Generalmente, en el agua los metales permanecen durante períodos de tiempo no muy extensos. (Ramesh *et al.*, 1990; Cosma *et al.*, 1982)

De manera natural, los metales tienden a esparcirse, transportados por medio de los procesos dinámicos, depositándose en los sedimentos, los cuales son una matriz integradora de las modificaciones del balance (Ahumada, 1992), siendo este último lugar un sitio de localización permanente y el ideal para realizar un estudio que contemple análisis de metales (Everaarts y Nieuwenhuize, 1995; Villaescusa *et al.*, 1997). No obstante, los mismos pueden ser liberados a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales tales como pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos (Forstner, 1987; Sigg *et al.*, 1987). De igual manera, los metales pesados tales como, Cu, Zn, Ni, Cd, y Fe, suelen presentar relaciones con los elementos nutritivos en los sistemas acuáticos, especialmente aquellos que son utilizados en pequeñas

concentraciones por los organismos vivos lo cual significa que su participación en los procesos biológicos se están llevando a cabo de una manera similar a la de los nutrientes (Windon *et al.*, 1991).

El comportamiento de los metales en los ambientes acuáticos y terrestres no solamente depende del total de las concentraciones solubles e insolubles del metal sino también de la distribución relativa, las propiedades y estructuras químicas de varios metales en fase sólida o en solución. El conocimiento de los tipos de especies individuales y sus concentraciones presentes en el sistema es por tanto esencial para conocer el comportamiento de los metales en el ecosistema global. La distribución de los iones metálicos en el medio ambiente es estrictamente compleja y está gobernada por una variedad de reacciones que incluye formación de complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos, transferencia iónica, proceso de adsorción y desorción, precipitación de disolución de sólidos y equilibrios ácido- base (Korfali y Davies, 2003).

Las fuentes principales de metales son la corteza terrestre y la descarga de aguas domésticas e industriales en ambientes costeros, y el flujo de estos metales hasta los sedimentos está influenciado por la tasa de disolución del material biogénico y la tasa de productividad pelágica. El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de tipo litogénico o geoquímico a partir de los minerales que por causa de erosión ocasionada por las lluvias, entre otros, son arrastrados al agua. No obstante, actualmente la mayor concentración es de tipo antropogénico, siendo estos los de mayor importancia en estudios de contaminación, ya que la introducción desmesurada de metales por la acción humana altera drásticamente el balance químico y biológico de los ecosistemas (Henrichs, 1992; Daskalakis y Connors, 1995; Tom y Wong,

1995; Alongi *et al.*, 1996; Cacador *et al.*, 1996)

En Venezuela, existen estudios relacionados a la distribución de los metales en ríos, estuarios y áreas costeras. En la costa nor-oriental venezolana, los procesos hidrodinámicos se desarrollan con mucha rapidez y las condiciones hidrográficas, químicas, biológicas y geoquímicas están afectadas por los aportes continentales, los vientos alisios, las características geomorfológicas del fondo y el aporte pluviométrico (Fermín, 2002; López *et al.*, 2006).

Específicamente en el área de estudio, uno de los factores que afectan las condiciones generales de la zona es el río Manzanares, el cual drena una cuenca agrícola caracterizada por cultivos de caña de azúcar. La cuenca baja (desde la población de Cumanacoa hasta su desembocadura) está afectada por actividades agrícolas, urbanas e industriales que aportan grandes cantidades de contaminantes a la zona costera adyacente. Recientes estudios indican un progresivo aumento en los niveles de materia orgánica en las aguas costeras que bañan la región donde se localiza la ciudad de Cumaná, tanto en la columna de agua como en los sedimentos, posiblemente influenciada por las descargas del río Manzanares (Iabichella, 1993; Martínez *et al.*, 2001).

Actualmente se ha puesto más atención acerca del comportamiento de los metales pesados en el río Manzanares, donde se reportaron concentraciones de cadmio total y plomo total moderadamente altas, de origen antropogénico, que pueden afectar a los organismos de este ecosistema, así como una relación directa entre la concentración de los metales pesados, el volumen de agua descargado por el río y su material en suspensión (León, 1994; León *et al.*, 1997). Por otra parte Márquez (1997)

estudió la distribución de algunos metales pesados en la fracción disuelta y en el material en suspensión de las aguas de este río, concluyendo que los metales en su mayoría se encuentran contenidos en las partículas suspendidas e igualmente asociado al gasto del río y el material en suspensión.

Finalmente, no se puede dejar de considerar los efectos que la presencia de materia orgánica de origen antropogénico puede causar en los ecosistemas acuáticos; puesto que el material orgánico constituye una parte significativa del suelo de los continentes y de los sedimentos marinos el cual es usado por los organismos como alimento. En estos ecosistemas la principal fuente de materia orgánica es el fitoplancton compuesto fundamentalmente por algas microscópicas unicelulares (Martínez ,1999).

En nuestro país, donde el desarrollo demográfico e industrial se ha incrementado enormemente en los últimos años, existe poco interés para evitar daños irreversibles a los ecosistemas; pues el deterioro atmosférico y de los diferentes cuerpos de agua ha aumentado considerablemente. Por esta razón se plantea una amplia investigación para evaluar el grado de concentración de algunos metales pesados Cu, Pb, Cr, Cd, Fe, Zn, Ni y Mn, en el material particulado de la zona costera del Municipio Sucre. Para la ejecución de este proyecto se cuenta con el aval de la Fundación Manzanares, Embajada Británica en Venezuela, PNUMA (Programa de las Naciones Unidas Para el Medio Ambiente) y la Universidad de Oriente, a través de los proyectos titulados: Integrated Watershed Management Plan for the Río Manzanares, Sucre State, Venezuela Project Account No: QCL-2324-2288-2661-2102, financiado por el PNUMA y "Diagnóstico Ambiental y Participación Comunitaria para el Control de Contaminación del Río Manzanares", financiado por la Embajada Británica de Caracas. Así mismo,

se dispone de los equipos y laboratorios del Departamento de Oceanografía del Instituto Oceanográfico de la Universidad de Oriente, con el apoyo y colaboración del personal técnico y de investigación adscrito a dicho departamento.

METODOLOGÍA

1. Área De Estudio

La ciudad de Cumaná, capital del estado Sucre, se encuentra ubicada en la región sur occidental del golfo de Cariaco desde el Peñón a $10^{\circ} 27' 5''$ de latitud Norte y $64^{\circ} 5' 10''$ de longitud Oeste, hasta punta Peñoncito, a $10^{\circ} 25' 20''$ de latitud Norte y $64^{\circ} 14' 5''$ de longitud Oeste, con una longitud total de 18 Km., aproximadamente. La zona costera de Cumaná se caracteriza por ser una zona que durante gran parte del año, está influenciada por vientos del Noreste y recibe los aportes fluviales del río Manzanares, que anualmente aporta al mar un promedio de 558×10^6 toneladas de agua que reparte entre su desembocadura, en la parte central de la ciudad y la zona del aliviadero en el sector El Peñón, descargando gran parte de este volumen entre los meses de Junio a Octubre (Figuroa, 1991; Landaeta, 2002).

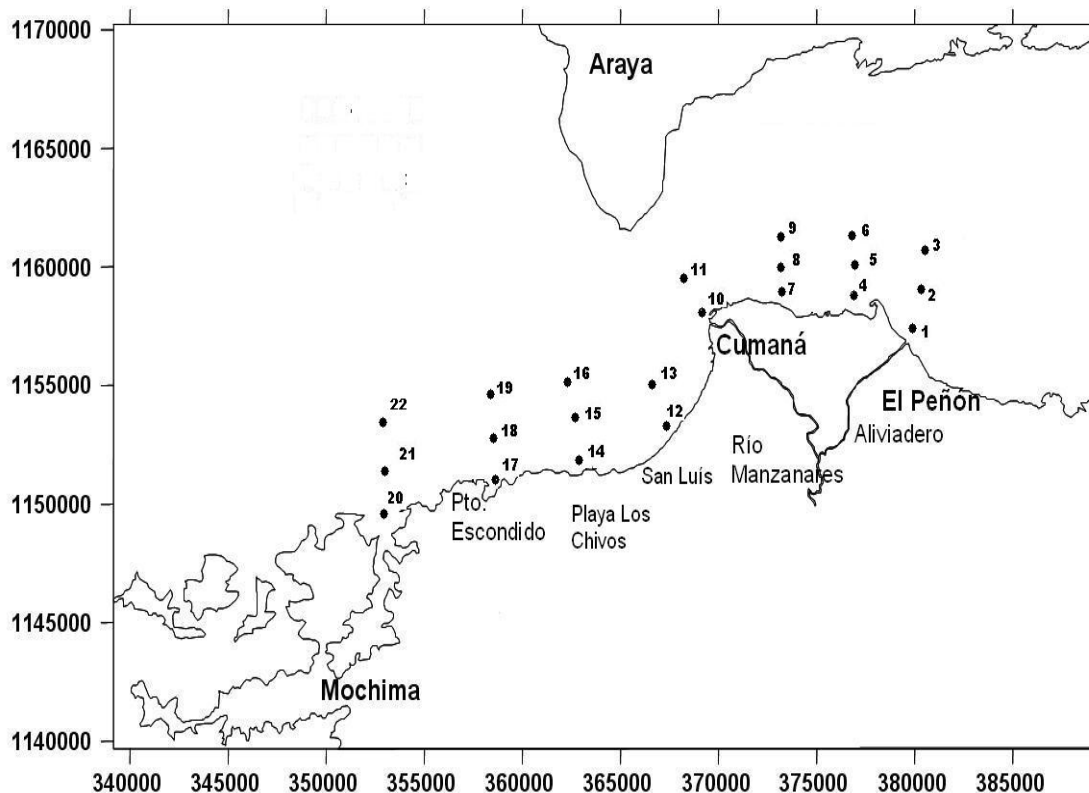


Figura 1. Ubicación geográfica de las estaciones muestreadas para la realización del estudio.

2. Diseño Del Muestreo

Para la elaboración del presente trabajo se realizaron 5 muestreos durante un año, en periodos de lluvia (septiembre y diciembre/2004), sequía (marzo/2004-2005) y transición (junio/2004), con la ayuda de una embarcación, a lo largo de la zona costera de Cumaná, desde el Peñón hasta el Parque Nacional Mochima (Figura 1). Se establecieron 22 estaciones con un GPS; se colectaron un total de 22 muestras de aguas superficiales. Todo el material de vidrio y plástico destinado para la toma de muestras fue previamente lavado con Ácido Nítrico al 10%V/V y agua

bidestilada. Las muestras fueron colocadas en recipientes plásticos previamente rotulados que luego se refrigeraron en una cava hasta su traslado al laboratorio donde fueron congeladas a menos 4 °C hasta su procesamiento.

Tabla 1. Referencias para las estaciones establecidas en la recolección de las muestras de agua superficial de la zona costera de Cumaná.

Estación	Lugar
1-2-3	Desembocadura del aliviadero (Peñon)
4-5-6	Urbanización El bosque
7-8-9	Caiugüire (frente al restaurante La negra)
10-11	Desembocadura
12-13	Playa San Luis – Los Bordonos
14-15-16	Playa Los Chivos
17-18-19	Puerto Escondido
20-21-22	Mochima

3. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

3.1. Temperatura y pH

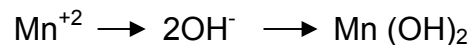
La temperatura en las aguas es un parámetro importante por su efecto sobre otras propiedades, por ejemplo, aceleración de reacciones químicas, reducción de la solubilidad de los gases, intensificación de sabores olores y otros, por lo que viene afectada por la época del año, el caudal, la hora del día y la calidad del agua. Es por ello que todos los muestreos se realizaron a la misma hora para mantener la uniformidad y homogeneidad en los mismos.

El pH es un parámetro de calidad de gran importancia tanto para el caso de aguas naturales como residuales.

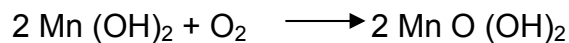
Ambos parámetros fueron medidos *in situ* con un pH-metro portátil modelo Oakton 35673-21 de lectura digital, que contiene un sensor de compensación de la temperatura con un error de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

3.2. Oxígeno

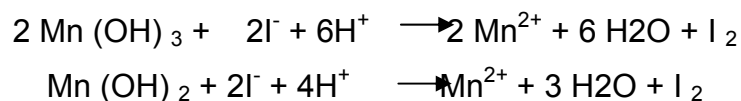
El oxígeno disuelto se determinó mediante el método de Winkler, optimizado por Carritt y Carpenter (1966), con un titulador automático Multi-Dosimat 715. Este método consiste en tomar 150 ml de agua a ser analizada, se le fija el oxígeno disuelto, agregándole 1 ml de la solución de manganeso (II) 3 mol/l y 1 ml de la solución básica de yoduro sucesivamente y se agitó durante 1 minuto, el Mn precipitó por intermedio de la base fuerte:



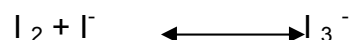
Por una reacción en medio heterogéneo, el oxígeno disuelto se fija por el precipitado haciendo pasar el manganeso a estados de oxidación más elevados (IV)



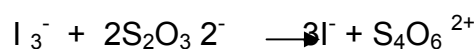
El oxígeno totalmente fijado se acidificó el medio con 1 ml de H_2SO_4 10 mol/l, el precipitado se disolvió y el Mn regresó a su estado de oxidación (II); oxidando al estado de yodo a iones yoduro, que habían sido añadidos previamente con la base fuerte:



En presencia del exceso del yoduro se estableció el equilibrio:



El yodo producido se tituló con tiosulfato de sodio 0,001 mol/l, según la reacción siguiente:



El yodo liberado es equivalente a la concentración de oxígeno disuelto presente en cada muestra. Se necesitó dos moles de tiosulfato para titular un mol de yodo, el mismo liberado por $\frac{1}{2}$ mol de oxígeno. El método permitió alcanzar una precisión de 0,1 mol/l.

3.3. Determinación del material en suspensión (MES)

Se realizó según la metodología propuesta por Sénior (1987) y Martínez (1997), para ello se filtró un volumen de aproximadamente 250 ml de muestra a través de filtros Whatman GF/C de 47 mm de diámetro previamente calcinados y pesados, luego, se procedió a secar en una estufa a 80 °C, durante 3 horas. Posteriormente, por diferencia de masa de los filtros antes y después de la desecación dividida entre el volumen de la muestra representa el contenido de material en suspensión por unidad de volumen de agua filtrada, expresada en mg/l.

3.4. Contenido de materia orgánica (MOT)

El contenido de materia orgánica fue determinado por el método de ignición descrito por De la Lanza (1980) y Palanques y Díaz (1994), el cual consiste en la mineralización total de la materia orgánica que se encuentra contenida en el material en suspensión. Esto se logra a través de la calcinación de las muestras, en una mufla a 550 °C, de tal manera que se obtenga una fracción libre de materia orgánica, la determinación se realiza por la pérdida de peso debido a la oxidación de la materia orgánica en la muestra a CO₂, el cual es liberado a la atmósfera.

Una vez realizada la determinación del material en suspensión, ese mismo filtro se colocará a calcinar en una mufla a 550 °C, durante 3 horas y por diferencia de masa de los filtros antes y después de la calcinación dividido entre el volumen de la muestra representa el contenido de materia orgánica por unidad de volumen de agua filtrada, expresada en mg/l.

3.5. Determinación de las concentraciones de Cu, Cd, Zn, Pb, Fe, Mn, Cr y Ni en las diferentes fracciones

Para la determinación de la concentración total y el fraccionamiento químico de los metales, se utilizó el método de extracción selectiva y secuencial, basado en el trabajo de Lewis y Landing (1992) y Martínez y Senior (2001), este se basó en el ataque sucesivo de una misma muestra mediante reactivos con grado creciente de extractibilidad, realizando las extracciones parciales en dos etapas, como se describe a continuación.

Para ello se filtró un volumen de agua comprendido entre 100 y 400 ml

dependiendo de la concentración del MES, en un equipo Millipore, utilizando membranas filtrantes de celulosa HAWP0047 con poros de 0,45 μm de diámetro, previamente pesadas. Las membranas se secaron y repesaron, y fueron sometidas al procedimiento de extracción secuencial (Márquez *et al.*, 2000). En este estudio se analizaron las siguientes fracciones:

Fracción biodisponible (F1): Para esta primera etapa, se utilizaron 10 ml de Ácido Acético al 10%, con la finalidad de extraer los metales intercambiables, que se encuentran adsorbidos a la materia en suspensión. Se procedió a introducir los filtros en matraces a los que se les agregó 10 ml de Ácido Acético y se agitó continuamente por un periodo de cinco horas a la temperatura del laboratorio en un agitador y se recogieron en balones aforados de 25 ml (Izquierdo *et al.*, 1997), con el fin de conocer los metales de origen antropogénicos, los cuales pueden ser fácilmente removidos por cambios en las condiciones ambientales y están disponibles en el sedimento. En este primer paso, el ácido débil liberará los metales asociados a los carbonatos, extraerá los cationes adsorbidos y disolverá los débilmente asociados a los oxihidróxidos de hierro y manganeso reactivos (Izquierdo *et al.*, 1997; López, 2002).

Fracción litogénica (F2): Para obtener la fracción total o residual se realizó un proceso de digestión ácida de una mezcla de Ácido Nítrico y Ácido Perclórico, en una proporción 3:1 para lograr de esta forma la determinación total de los metales contenidos en la materia en suspensión; y cuantificar los metales de origen natural. A las muestras de la fracción 1 se le agregaron 10 ml de la mezcla, se colocaron en planchas de calentamiento por dos horas a una temperatura de 110 °C, luego se enfriaron las soluciones y se filtraron a través de filtros de papel endurecidos sin cenizas marca whatman N° 42,

para obtener un extracto final de cada muestra con un volumen de 25 ml. Este último paso sirve para disolver los materiales residuales no atacados por los ácidos débiles, como son los aluminosilicatos y los fuertemente unidos a la materia orgánica y a los oxihidróxidos de Fe y Mn, (Izquierdo *et al.*, 1997; Fermín, 2002).

Por último las concentraciones de los metales estudiados se determinaron mediante la utilización de un espectrofotómetro de absorción atómica modelo Perkin Elmer 3110, a las longitudes de ondas señaladas para cada metal (Tabla 2).

Tabla 2. Longitudes de onda (nm) utilizadas en el espectrofotómetro de absorción atómica para medir los metales evaluados en este estudio.

	Cu	Cr	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Ni
Longitud de onda(nm)	324,8	357,9	213,9	228,8	283,3	248,3	279,5	232,0

4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los resultados se analizaron estadísticamente por análisis de varianza de una vía con un $\alpha=0,05$. Cuando se encontró diferencias significativas entre los parámetros estudiados, se aplicó una prueba a posteriori Student-Newmans-Keuls (SNK); y se realizó un análisis de correlación simple para establecer las relaciones entre las variables estudiadas (Sokal y Rohlf, 1997). Para ello se utilizó el programa estadístico Statgraphics Plus 4.1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Temperatura

La temperatura es un parámetro muy importante en cualquier análisis, debido a su influencia en todos los procesos hidrológicos, químicos y biológicos. Tiene gran efecto en la solubilidad de las sales y en las reacciones biológicas de los seres vivos, acelera la putrefacción y la demanda de oxígeno en los sistemas acuáticos. Se relaciona con la distribución de las masas de agua y la derivación de algunas propiedades ambientales, origina diferencias de densidad cuando predominan los gradientes de temperatura, determinando la direccionalidad de los constituyentes químicos (Angove *et al.*, 1998).

La temperatura en las aguas superficiales de la zona marino-costera de Cumaná estuvo estrechamente relacionada con las condiciones climáticas (Figura 3), y a partir de éstas se establecieron los períodos de estudio en esta investigación donde el período de sequía presenta las mínimas precipitaciones en comparación a las registradas en los demás meses muestreados (períodos de lluvia y transición).

La variación temporal de la temperatura en la zona marino-costera de Cumaná durante el período de lluvia se presenta en la figura 3a, donde se observa un promedio de 26,39 °C, alcanzando en la estación 16 el máximo valor de 29,8 °C, mientras que el mínimo valor se observó en la estación 14 de 24,5 °C. Para la época de sequía este la figura 6, éste parámetro alcanzó un valor máximo de 24,3 °C en la estación 20; y un valor mínimo de

21,5 °C en la estación 9, con un promedio de 23,18 °C. En el mes de transición la temperatura muestra en la figura 6 un promedio de 26,6 °C con un máximo de 28,6 °C en la estación 9.

El análisis de varianza para la temperatura, indicó diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas con un 95% de confianza (F: 65,65; p: 0,0000). La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con los menores valores en los periodos de transición y lluvia y el máximo durante el periodo de sequia.

Las temperaturas más bajas se apreciaron en la zona marino-costera durante la época de sequía y estas pueden deberse por la máxima declinación del Sol hacia el Hemisferio Sur o al inicio de los vientos alisios que originan la surgencia de las aguas más frías que alcanza la superficie en la zona durante los primeros meses del año (Okuda *et al.*, 1978; Senior y Godoy, 1990; Godoy, 1991). En marzo se acentúa la surgencia, continua el invierno en el Hemisferio Norte y se puede apreciar estos valores bajos de temperatura. León (1994); Márquez (1997) y Martínez (1999) reportaron en la zona de mezcla valores altos de temperatura de 28,0; 29,1 y 30,0°C, respectivamente. Este comportamiento es característico de las aguas de estuarios y zonas de mezclas de las aguas dulces y de mar en regiones tropicales en época de lluvia la superficie del mar alcanza la mayor temperatura características del periodo de estabilidad que se presenta en la zona en esta época del año (Okuda *et al.*, 1978). Allen *et al.* (2007) por su parte, encontraron que los meses de menores temperaturas fueron enero y febrero, coincidiendo con lo señalado por Okuda, aumentando la temperatura moderadamente entre los meses de marzo a junio, hasta alcanzar sus máximos valores entre los meses de julio a diciembre. Según Márquez y

Jiménez (2002) se registraron las temperaturas más bajas desde mediados de diciembre de 1998 hasta finales de enero de 1999 (23-24 °C), coincidiendo con el primer mes del período de mayor intensidad de la surgencia; por otra parte, las máximas temperaturas (29-32 °C) acontecieron entre julio y septiembre de 1999. Rivas *et al.* (2007) en una playa tropical de Cumaná, estado Sucre, Venezuela encontraron que los valores más elevados de la temperatura del agua se detectaron en el período lluvioso o de calma de vientos (28,0 °C y 30,0 °C). En el período de surgencia, los valores fluctuaron entre 23,0 °C y 25,0 °C; mientras que, en el de transición fueron intermedios (24,5 °C y 28,5 °C) con respecto a los períodos anteriores.

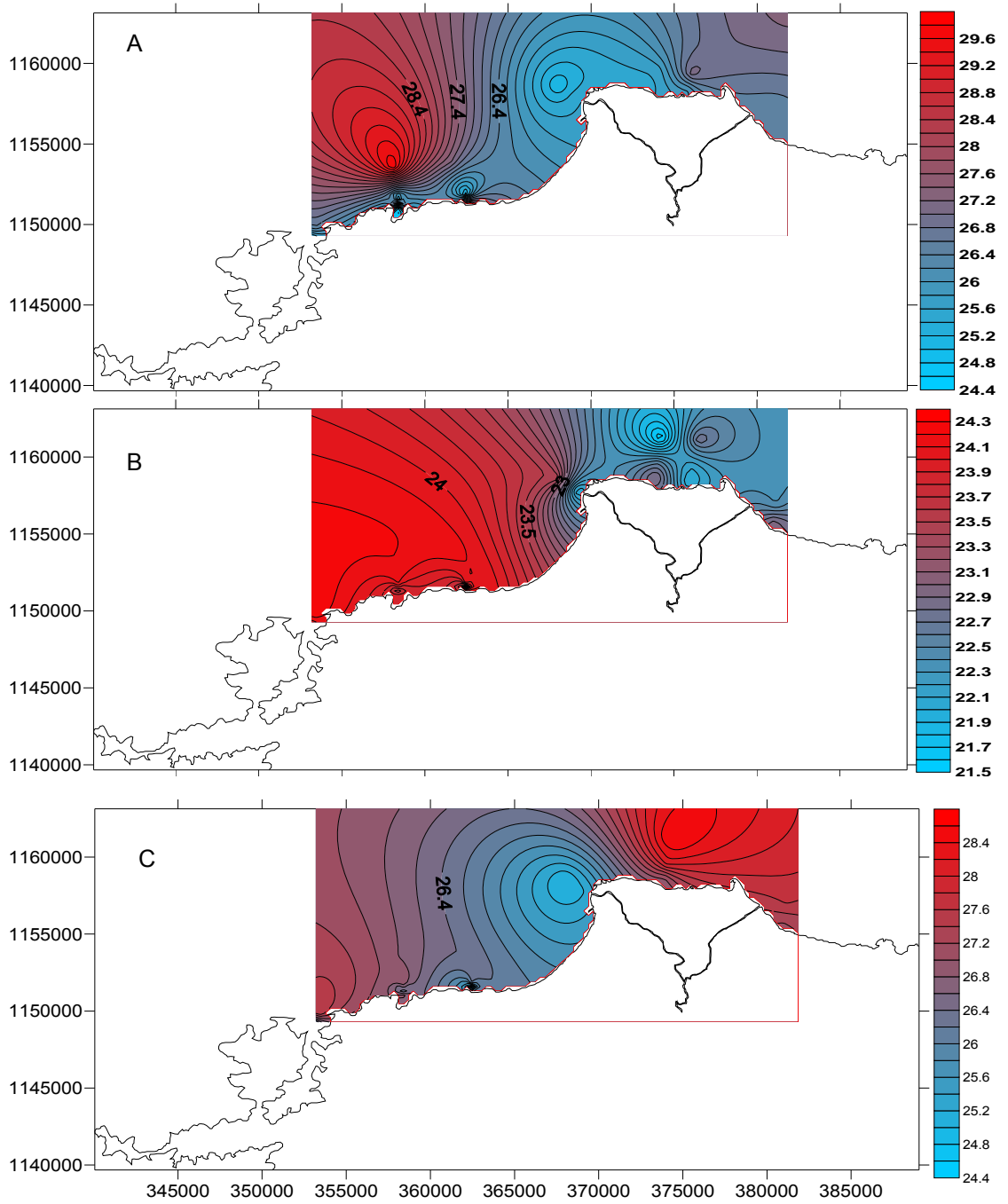


Figura 2. Variación estacional de la temperatura en las aguas de la zona marino-costera de la ciudad de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición

2. pH:

El valor del pH en las aguas superficiales viene influenciado por causas naturales, como el ácido carbónico disuelto y el sustrato litogénico por donde atraviesan. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH alcalinos, excepto As, Mo, Se y Cr los cuales tienden a estar más disponibles a pH ácidos (Shumilin *et al.*, 1993).

Los valores de pH en el mar suelen oscilar entre 7,10 y 8,30 y suelen ser superiores a los de los ríos (Shumilin *et al.*, 1993). Normalmente, en cuerpos costeros semicerrados como los estuarios, el pH puede variar entre 6,4 a 9,5; con valores alcalinos debido a la asimilación fotosintética diurna del CO₂. Los valores ácidos son resultado de la respiración de los organismos durante el crepúsculo o la noche (por mayor descomposición de la materia orgánica y respiración) (Alvarado, 2000).

Una de las causas por la que se determina el pH es que valores extremos de éste parámetro puede indicar contaminación ácida o básica, lo cual trae como consecuencia la destrucción de la flora y la fauna, además el pH influye en la actividad biológica de las especies; y los seres marinos influyen a su vez en el pH por medio de la respiración y de la fotosíntesis. Al mismo tiempo condiciona numerosas reacciones químicas en el océano solubilizando o precipitando las sales disueltas que en definitiva, son los elementos nutritivos que mantienen los ecosistemas marinos (Álvarez y Gaitán, 1994).

El pH en la zona costera se muestra en la figura 2. En la figura 2a, se observa que para el periodo lluvioso, los valores estuvieron comprendidos entre un mínimo de 8,03 en la estación 4 y un máximo de 8,30 en la estación

21 con un promedio de 8,19. Para el período de sequía (Figura 2b) este parámetro fluctuó entre 7,88 unidades, en la estación 9 y 8,33 unidades en las estaciones 21 y 22 con promedio de 8,15; obteniéndose valores alcalinos (superiores a 8,00) en todas las estaciones de la zona costera. En cuanto a el periodo de transición (Figura 2c) se observa un descenso que no supera las 8,2 unidades, como valor máximo, con tendencia a valores menores de 8 unidades, con un valor mínimo de 6,7 unidades en la estación 11, y un promedio 7,52.

El análisis estadístico para el pH, indicó diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas para un 95% de confianza ($F: 36,30; p: 0,000$), la prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con el menor valor en el periodo de transición y los máximos durante los periodos de sequía y lluvia.

En época de sequía se evidencia una ligera disminución del pH. En éste periodo se concentran más los aportes de materia orgánica (desechos domésticos e industriales) y el tiempo de residencia de las aguas aumenta. La oxidación de la materia orgánica junto a las altas temperatura que se presenta en este periodo, provoca una disminución del pH y del oxígeno. La razón por la cual el pH aumenta en este período, se debe exclusivamente al incremento de las concentraciones de sales básicas disueltas del agua de mar.

Alcalá (1999), que explica que los valores de pH superiores a 7 corresponden a aguas muy productivas y son indicativos de que el CO_2 producido durante los procesos de respiración, es utilizado por el fitoplancton para la síntesis de la materia orgánica a través del proceso de fotosíntesis,

disminuyendo el efecto buffer del sistema carbonato-gas carbónico y haciendo las aguas mas alcalina.

Senior y Godoy (1991), León (1995) y Martínez y Senior (2001) en este mismo ecosistema, encontraron valores en un rango de (7,60-8,00) (6,68-8,28) y (7,88-8,46) respectivamente, inferiores a los señalados en esta investigación, mientras que en el límite fluvial (7,21 y 8,88) son generalmente más bajos (7,10-7,80) (6,55-7,84) y (7,12-7,93). Catellar (2006), en la cuenca baja y pluma del Manzanares encontró que el pH disminuye probablemente debido a la oxidación de materia orgánica que aumenta las concentraciones de dióxido de carbono disuelto y que éste parámetro decrece al incrementarse la salinidad. En cuanto a la época de lluvia se incrementa el pH en toda la zona posiblemente por la mayor actividad de los organismos fitoplanctónicos.

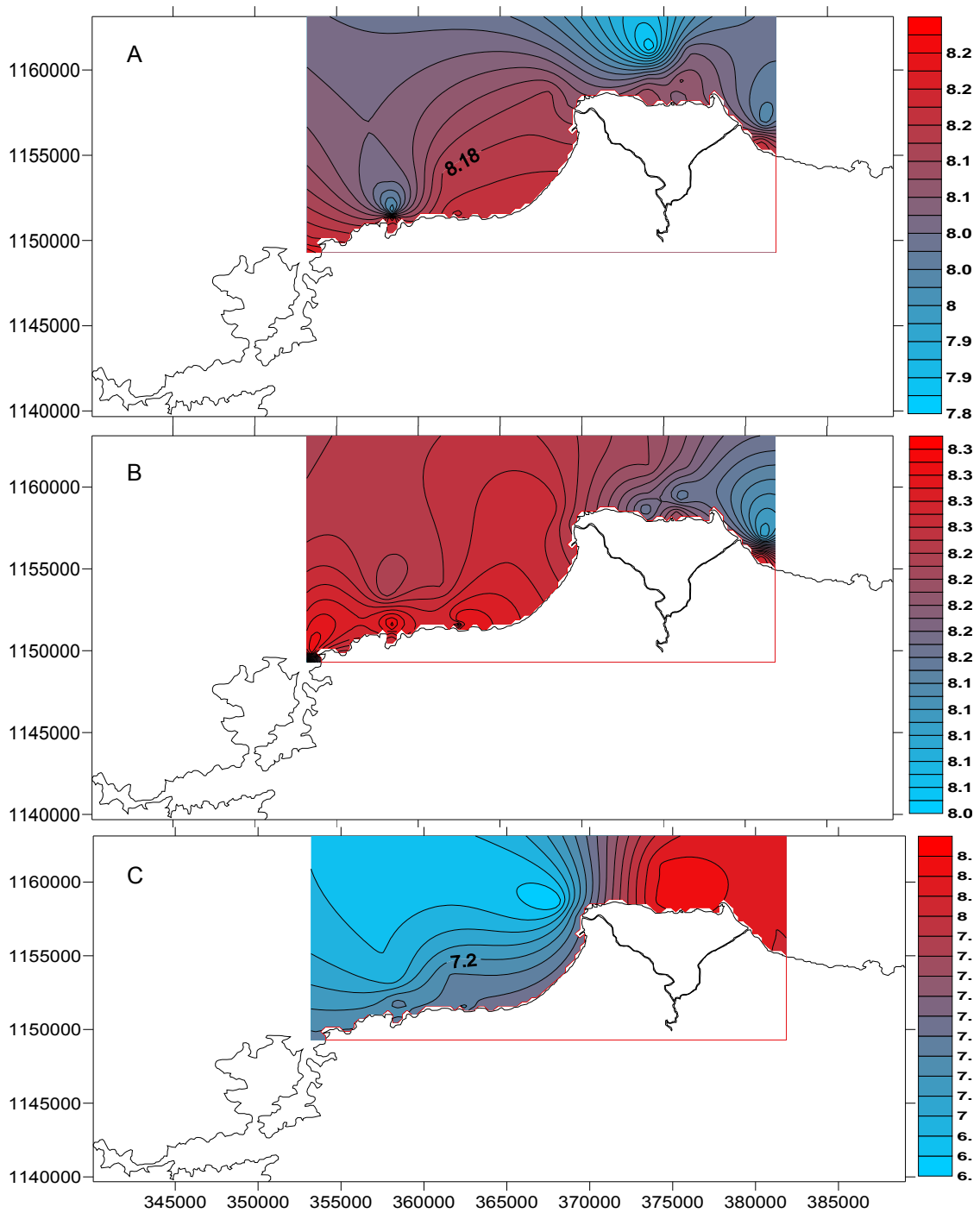


Figura 3. Variación estacional del pH en las aguas de la zona marino-costera de la ciudad de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición

3. Oxígeno

La concentración de oxígeno disuelto en las aguas naturales, varía con la naturaleza de las mismas. Las aguas superficiales no contaminadas y con suficiente movimiento de las masas de agua, generalmente están saturadas de oxígeno disuelto, y a veces incluso sobre saturadas, lo que depende de la velocidad de aireación, de la temperatura, de la hora del día, así como del contenido de organismos que realizan la función clorofiliana, la que da lugar a liberación de oxígeno (Godoy, 1991). En cuanto a las aguas superficiales contaminadas, generalmente presentan déficit de oxígeno disuelto, lo cual depende, además de los factores señalados para las aguas no contaminadas, del contenido de materia orgánica biodegradable que exista en la misma (oxidaciones abióticas, como algunos procesos de descomposición de la materia orgánica).

Las distribución del oxígeno en las aguas de la zona costera de Cumaná se muestra en la figura 4, donde para el periodo de lluvia (Figura 4a) aunque muestra un comportamiento homogéneo en casi todas las estaciones, es notable una disminución de este parámetro con respecto al periodo de sequía, aún cuando en ambos los valores son elevados; presentado un valor mínimo de 4,56 mg/l en la estación 6 y un valor máximo de 7,19 mg/l en la estación 7 con un promedio de 5,77 mg/l. En el periodo de sequía (Figura 4b) se encuentra el valor de 3,57 mg/l, como mínimo y un máximo de 5,06 mg/l, en las estaciones 12 y 10 respectivamente, con un promedio de 4,31 mg/l. Para el periodo de transición (Figura 4c) se nota un aumento progresivo con un mínimo de 4,11 mg/L en la estación 22 y un máximo de 5,66 mg/l para la estación 9 con un promedio de 4,96 mg/l.

El análisis de varianza para el oxígeno, indicó diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas para un 95% de confianza ($F: 56,08$; $p: 0,0000$). La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de tres grupos homogéneos, con los menores valores en los periodos de transición y lluvia y el máximo durante el periodo de sequía.

La variación de oxígeno en la zona marino-costera de Cumaná está influenciada por los ciclos estacionales de la temperatura la, productividad y el gasto del río.

Los bajos valores de oxígeno disuelto en el agua de mar en época de sequía, pueden ser normales cuando son producto de respiraciones o de cargas orgánicas detríticas y autóctonas, principalmente vegetación sumergida. Sin embargo en la desembocadura del río Manzanares y la zona marino-costera de Cumaná, escurren las aguas de las embarcaciones pesqueras y de las actividades industriales entre otras, las cuales repercuten notablemente sobre este parámetro en el ecosistema, presumiblemente debido a la oxidación de una alta carga de materia orgánica de naturaleza detrítica.

Las aguas del sector de la desembocadura presentaron un contenido de oxígeno disuelto cuyo valor mínimo observado se encuentra dentro de los estándares establecidos para aguas tipo 4^a (4-5 mO_2/l) (Gaceta Oficial, 1995); aunque Vander Leeden *et al.* (1990) mencionan un mínimo de 2 mgO_2/l como aceptable para aguas estuarinas. Sin embargo, debido a los incrementos antropogénicos reflejados en los desechos urbanos e industriales se han establecido los reglamentos de la calidad del agua (EPA,

1974), en los que se considera que el contenido de oxígeno disuelto que no debe ser menor del 1% de saturación (0,9 mgO₂/l) ya que los organismos pueden morir por anoxia (Alvarado, 1976).

Martínez *et al.* (2001) reportaron niveles de oxígeno típicos de las aguas superficiales de la costa oriental de Venezuela y golfo de Cariaco, los cuales varían con los períodos de surgencia que ocurren durante la intensificación de los vientos alisios. Por otro lado, Gutiérrez (2004) en la pluma del río Manzanares registró valores entre 4,8 mgO₂/l en mayo 2002 y un máximo 8,13 mgO₂/l, comparables a los encontrados en este estudio.

Okuda (1975), en el golfo de Santa Fe reportó bajas concentraciones de oxígeno en la mayor parte de la columna de agua y valores elevados para la época de surgencia débil. García (1976), en el golfo de Santa Fe y áreas adyacentes reportaron bajos valores de oxígeno disuelto en los meses de notable surgencia.

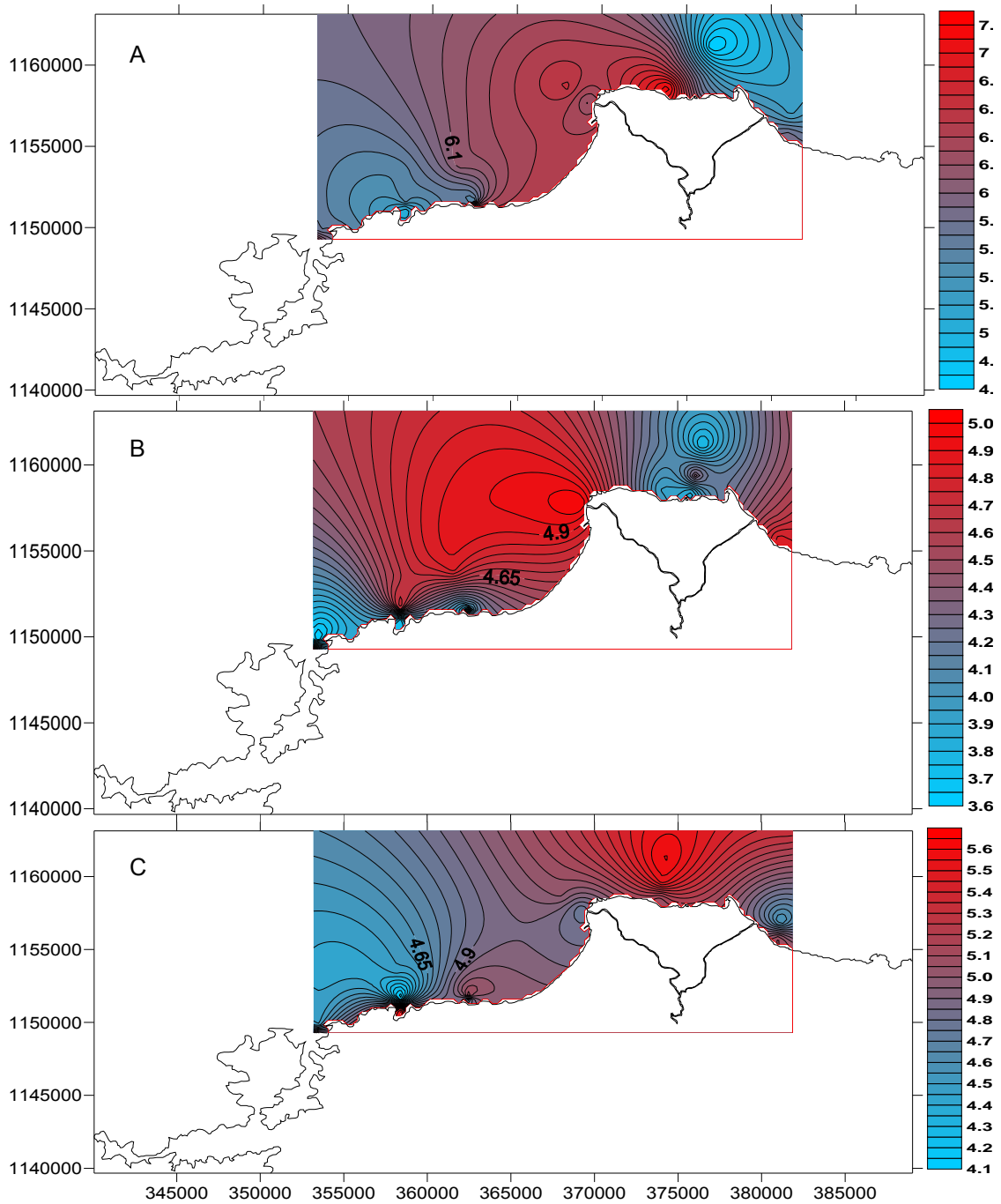


Figura 4. Variación estacional del oxígeno en las aguas de la zona marino-costera de la ciudad de Cumaná en periodos de (A) lluvia, (B) sequía y (C) transición

4. Materia En Suspensión

La materia en suspensión en las aguas consiste en minerales de arcilla, óxidos e hidróxidos de hierro y/o manganeso y carbonatos (Casas, 1989; Hernández, 1992; Seóñez, 1999) y de material orgánico como restos de plantas y de animales (detritus), sustancias húmicas y fúlvicas (Casas, 1989).

La determinación del material en suspensión (MES) constituye una medida indirecta del grado de turbidez de un cuerpo de agua, además de ser de suma importancia para caracterizar un ambiente fluvial (Harding *et al.*, 1986; Martínez, 1999).

El tipo y cantidad de materia en suspensión en las aguas superficiales depende de la geología, orografía, vegetación, caudal y la pendiente que puede influir en el desmoronamiento de los materiales del cauce y la superficie de drenaje del río. También, la descarga de las aguas residuales con saneamientos incompletos influye en gran medida en el contenido de la materia en suspensión (Dekov *et al.*, 1998).

Los sólidos suspendidos tienen gran importancia en la distribución de los elementos trazas en los cuerpos de aguas, debido a los procesos de sorción, intercambio iónico, redox, quelación y coprecipitación que ocurre entre el material sólido y lo que está en solución (Dekov *et al.*, 1998; Harding *et al.*, 1986).

En la figura 5 se muestra el comportamiento del material suspendido en todas las estaciones y muestreos realizados. Se obtuvieron concentraciones

comprendidas entre 25,88 (Estación 13) y 1282,42 mg/l (Estación 21) para el período lluvioso correspondiente a la figura 5a, con un promedio de 109,65 mg/l, y para el período de sequía o de aguas bajas (Figura 5b) concentraciones de 45,45 (Estación 13) y 97,36 mg/l (Estación 8), promedio de 67,75 mg/l. En cuanto al periodo de transición (Figura 5c) los valores oscilaron de 22,2 mg/l hasta 208,60 mg/l y un promedio de 42,55 mg/l esto se atribuye a los aportes de viviendas, industrias, entre otros.

El análisis estadístico para la materia en suspensión indicó que no hay diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas y las estaciones estudiadas.

Respecto a los períodos de lluvia y transición, se obtuvieron las mayores concentraciones de MES; esto se debe, posiblemente, a que en esta época incrementen los sólidos en suspensión que ingresan al ecosistema (León 1994; Márquez, 1997; Martínez y Senior, 2001). León (1994) y Márquez (1997) hallaron durante el periodo de lluvia en las aguas superficiales del río Manzanares valores superiores (1124 y 884 mg/l respectivamente) a los obtenidos en este estudio (208,60 mg/l). Asimismo, Martínez (1999) registró un valor de 1074 mg/l, indicando que en este período, el río incrementa su caudal y arrastra un mayor volumen de sólidos suspendido. Castellar (2006), en la cuenca baja y pluma del río Manzanares en el período de lluvia, reportó valores de 612,00 mg/l como máximo y un mínimo de 2,80 mg/l. Esto se debe, posiblemente, a que existe en esta época un aumento en el caudal del río.

En el período de sequía, las aguas superficiales de la zona estuarina presentaron valores más bajos, excepto en las estaciones 11 y 21 con

valores de 299,57 y 1282,42 mg/l respectivamente, esto quizás producto de que al momento del filtrado solo pasaron granos de sedimentos. El hecho de que se presenten valores bajos de MES se debe a la disminución del caudal del río (Márquez, 1997; Márquez *et al.*, 2000) y Castellar (2006) encontró bajos valores de material en suspensión en la cuenca baja y pluma del Manzanares en época de sequía.

Finalmente los valores para el tiempo de muestreo de éste estudio fueron inferiores comparado con los valores encontrados por los autores citados anteriormente. Según lo discutido, la fase de los sólidos suspendidos es muy importante, debido a la tendencia que presentan los metales pesados de acumularse y ser transportados en esta fase.

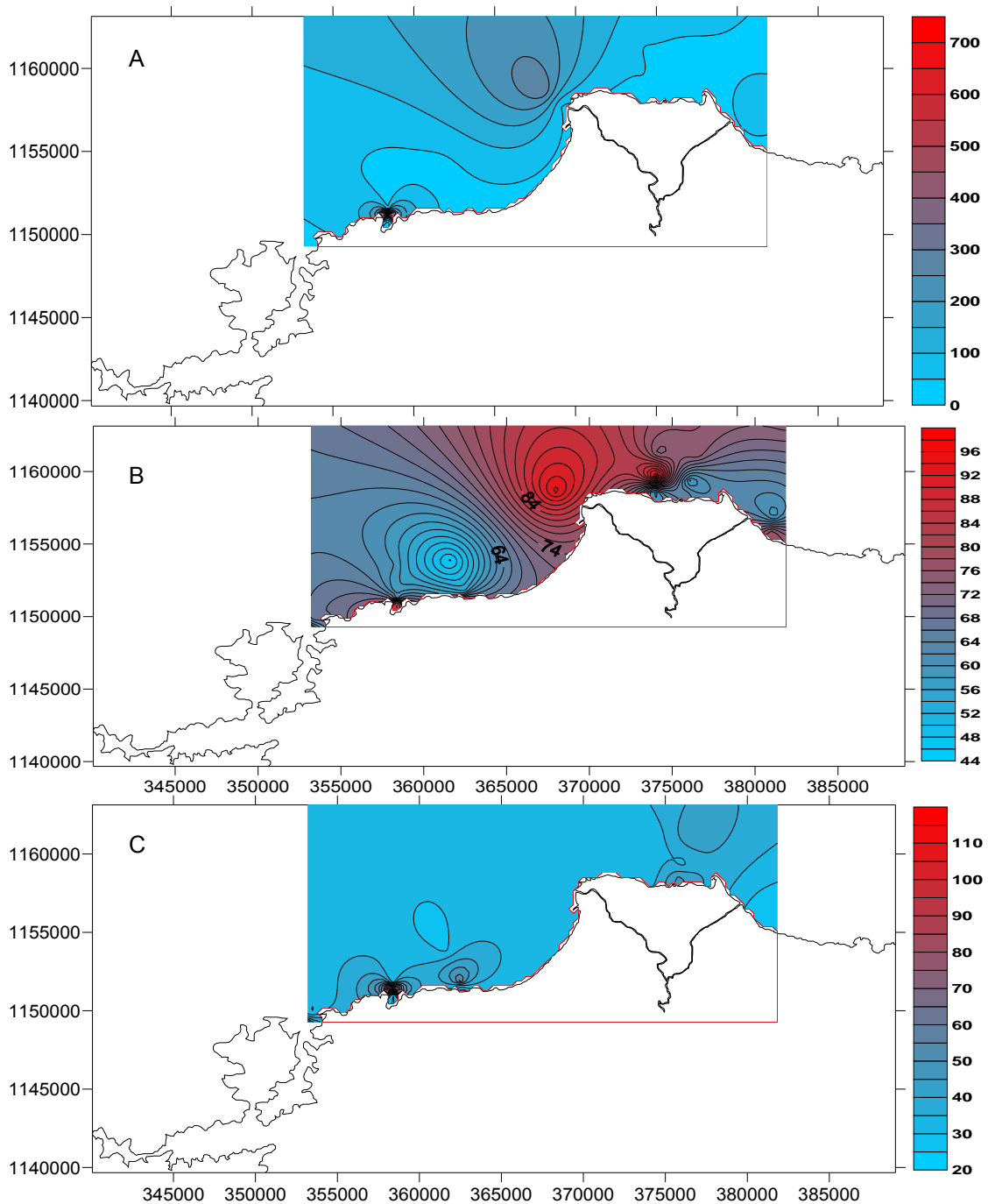


Figura 5. Distribución espacial del material suspendido en las aguas de la zona marino-costera de la ciudad de Cumaná en periodos de (A) lluvia, (B) sequía y (C) transición

5. Materia Orgánica

La materia orgánica (MO) es aquella formada a partir de elementos vivos o muertos de plantas y animales presentes en aguas naturales (en estado natural o sin tratar), como por ejemplo en lagos, ríos y embalses. La MO tiene varios orígenes, puede provenir de la actividad biológica de la columna de agua, además de tener una importante contribución terrígena y atmosférica. El transporte de ella en el material en suspensión, es por parte de los ríos y aumenta su concentración en el material suspendido cuando la velocidad de la corriente disminuye o descarga en un pozo o lago (De la Lanza, 1980; De la Lanza y Rodríguez, 1990). La mayor parte de la materia orgánica contaminante procede de desechos de alimentos, de aguas servidas domésticas e industriales y es descompuesta por bacterias, protozoarios y diversos organismos mayores (Fermín, 2002).

La MO suele dividirse en dos grupos: materia orgánica disuelta (MOD.) y materia orgánica particulada (MOP). Esta división se hace en relación al tamaño de las partículas que la forman. (Danovaro *et al.*, 1993)

Así, la MOP, donde se hizo este estudio, se encuentra principalmente como detritos. La MOP, que se acumula en el suelo marino, sufre una intensa degradación bacteriana en la interface sedimento-agua, y es utilizada como alimento por algunos organismos filtradores; lo que disminuye su concentración en el agua, esto último bajo una situación natural y las cantidades de MO generada, no alcanzan a ser degradadas por la fauna presente (Danovaro *et al.*, 1993).

La cantidad de MOT presente en la zona marino-costera de Cumaná en

época de lluvia oscilan entre 33,44 $\mu\text{g/l}$ (Estación 13) y 75,20 $\mu\text{g/l}$ (Estación 8), promedio de 51,49 $\mu\text{g/l}$ (Figura 6a) donde se observan los mayores valores. Este aumento está asociado al aumento del material en suspensión producto del aumento del caudal del río en este período de lluvia (Meybeck, 1982).

La distribución espacial de la M.O tuvo un comportamiento homogéneo en todas en todas las estaciones muestreadas en éste estudio encontrándose grandes cantidades en la mayoría de las mismas. Este contenido de materia orgánica es debido a que en esta zona se encuentra la desembocadura del río aportando al ecosistema marino- costero grandes volúmenes de materia orgánica, producto de las actividades industriales que se desarrollan en sus márgenes. Además, es importante destacar que la cuenca baja del río Manzanares posee gran cantidad de empresas como procesadoras de pescado, astilleros, empresas de licor, Terminal de Pasajeros, Puerto Pesquero, entre otros, que vierten a estas aguas una importante cantidad de sustancias que pueden considerarse contaminantes y que son las principales fuente de materia orgánica en este sistema acuático (Martínez y Senior, 2001).

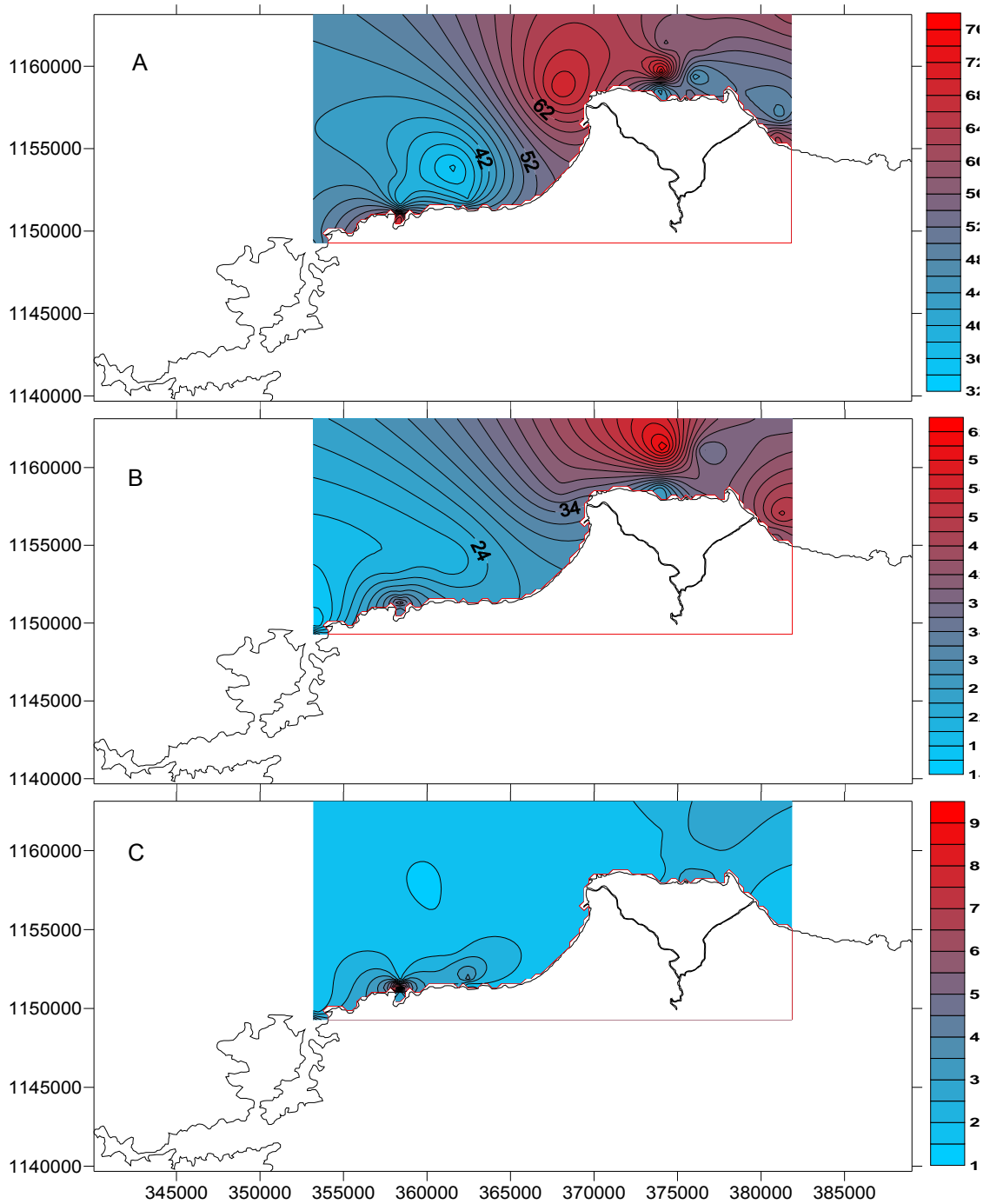


Figura 6. Distribución espacial de la materia orgánica en las aguas de la zona marino-costera de la ciudad de Cumaná en periodos de (A) lluvia, (B) sequía y (C) transición

En la figura 6b correspondiente a la época de sequía, vario entre 14,11 $\mu\text{g/l}$ (Estación 20) y 61,94 $\mu\text{g/l}$ (Estación 9), promedio de 33,96 $\mu\text{g/l}$. Para el periodo de transición (Figura 6c) los valores oscilaron entre 16,2 $\mu\text{g/l}$ (Estación 19) y 50,58 $\mu\text{g/l}$ (Estación 17), promedio de 33,77 $\mu\text{g/l}$. Esta disminución se debe a que los sistemas fluviales y marinos dependen fuertemente de las condiciones climáticas: como precipitación y temperatura.

El análisis estadístico para la materia orgánica, indicó q existe diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas para un 95% de confianza (F: 13,61; p: 0,000). La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con los menores valores en los periodos de transición y seco y el máximo durante el periodo de lluvia.

Para el periodo de transición, en la estación 15 ubicada en el sector de playa los chivos, se encontró un valor aislado de 177,42 $\mu\text{g/l}$. Este valor encontrado en esta estación puede ser debido a la materia orgánica aportada principalmente por algas o del material particulado producto de excreción del plancton y de niveles tróficos superiores, como peces y aves, que, una vez degradada, sedimenta desde la columna de agua (Salazar *et al.*, 1986).

La zona comprendida entre los Bordones y la CAIP resultaron ser los sectores más afectados por el contenido de MOT, debido a la gran cantidad de desecho industriales de la planta procesadora de pescado ya que son vertidos directamente sobre el ambiente marino-costero; además de ser una zona altamente turística por lo que podría estar jugando un papel muy importante la productividad primaria en la zona.

6. Metales

Resulta difícil determinar si la concentración total de un determinado metal representa condiciones naturales (litogénicas) o biodisponibles (antropogénicas), ya que el contenido natural de los metales puede variar dependiendo de la mineralogía y del contenido de materia orgánica de cada zona, entre otros factores (Loring, 1991). Así mismo, existen diversas vías en las cuales los metales pueden entrar a los ecosistemas marino-costeros como son los vertidos de origen urbano y agrícola, que son en la mayoría de los casos responsables de la entrada de metales al medio marino y de su integración a los sedimentos (Libes, 1992). Y por otra parte, los aportes atmosféricos son otro factor a considerar, cuando se habla de concentraciones de metales en el medio ambiente marino. Libes (1992) y Belzunce *et al.* (1997) señalan al transporte atmosférico como la mayor fuente de metales, como cadmio y mercurio al mar.

La Legislación Venezolana, mediante el Decreto 883 de fecha 11 de octubre de 1995, publicado en la gaceta Oficial N° 5021 para la tipificación de las aguas según sus usos, indica que las aguas destinadas a balnearios, deportes acuático, pesca deportiva, comercial y de subsistencia corresponde a aguas tipo 4 donde la concentración máxima de cadmio es 5 µg/l, y para el resto de los demás metales trazas es de no detectables. Dentro de esta clasificación se encuentran las aguas de la zona costera adyacente a la ciudad de Cumaná (MARN, 1995)

6.1. Cadmio

El cadmio es un elemento relativamente raro en la tierra se encuentra

distribuido uniformemente en la corteza terrestre y, generalmente en asociación con el zinc; existen pocos minerales de importancia comercial asociados al mismo; además está asociado a la materia orgánica, sedimentos lacustres y oceánicos y nódulos de manganesos. La principal utilización del cadmio es fabricación de acumuladores, pigmentos y estabilizantes (Sadiq, 1992).

El cadmio es probablemente el elemento más biotóxico, y es considerado como un contaminante principal debido a su diversidad de usos. Los aportes antropogénicos son considerados la principal fuente de este elemento al medio ambiente marino. En general, el cadmio entra al medio ambiente marino, por deposición atmosférica y a través de descarga de afluentes desde fuentes cercanas a la zona costera (Sadiq, 1992). También se encuentra en los fertilizantes fosfatados utilizados en las prácticas agrícolas; estos últimos contienen hasta 10mg de Cd por Kg de suelo (Butter y Timperley, 1996).

La figura 7a muestra el comportamiento espacial del Cd en el material en suspensión en la zona marino-costera de Cumaná durante el periodo de lluvia, en donde fue detectado en todas las estaciones. Los valores de cadmio durante este periodo variaron desde un mínimo de 6,10 µg/l (127µmol/l) en la estación 3 hasta un máximo de 18,5 µg/l (0,389µmol/l) en la estación 9 con un promedio de 10,740 µg/l (0,224µmol/l), como consecuencia de la mayor cantidad de materia orgánica presente en el ecosistema.

Para el período de sequía (Figura 7b), la presencia de cadmio total, varió de 1,6 µg/l (0,0333 µmol/l) a 4,7 µg/l (0,098 µmol/l) en la estación 8 y 20

respectivamente con promedio de 2,32 $\mu\text{g/l}$ (0,048 $\mu\text{mol/l}$).

Es de notar que durante el mes de junio que corresponde al periodo de transición (Figura 7c) los valores fueron altos encontrándose el máximo en la estación 17 con un valor de 16,8 $\mu\text{g/l}$ (0,35 $\mu\text{mol/l}$) seguido por la estación 12 con un valor mínimo de 0,9 $\mu\text{g/l}$ (0,019 $\mu\text{mol/l}$) y un promedio de 7,4 $\mu\text{g/l}$ (0,154 $\mu\text{mol/l}$).

La Legislación Venezolana establece valores límites de 1,75 $\mu\text{mol/l}$ para las aguas de descargas al medio marino-costero y de 0,004 $\mu\text{mol/l}$ para las destinadas a consumo humano. En el presente estudio las concentraciones de cadmio encontradas (0,389 $\mu\text{mol/l}$), si bien está debajo de las reglamentadas su presencia es ubicua y no deja de ser preocupante, ya que es reflejo de impactos antropogénicos.

La concentración total alcanzada en esta investigación 0,389 $\mu\text{mol/l}$ (18,65 $\mu\text{g/l}$) resultó superior, al compararla con las reportadas en estudios anteriores en el río Manzanares por León (1994), Márquez (1997) y Martínez (1999) con 8,99; 3,15 y 12,36 $\mu\text{g/l}$ respectivamente. También en otros ecosistemas como en la Bahía de Cádiz (España) se han encontrado valores bajos de 2,40 $\mu\text{g/l}$ por Ponce *et al.* (2000), atribuyendo este valor a la asociación del Cd con la materia orgánica, porque ésta libera gran cantidad durante la diagénesis. Asimismo, Fatoki y Awofolu (2003) en la Provincia Oriental Cape (África Sur) reportaron un valor de 17,00 $\mu\text{g/l}$ inferior al hallado en esta investigación, indicando que el nivel excesivo de Cd puede afectar la salud de la comunidad rural que usa el agua del río directamente sin el tratamiento adecuado.

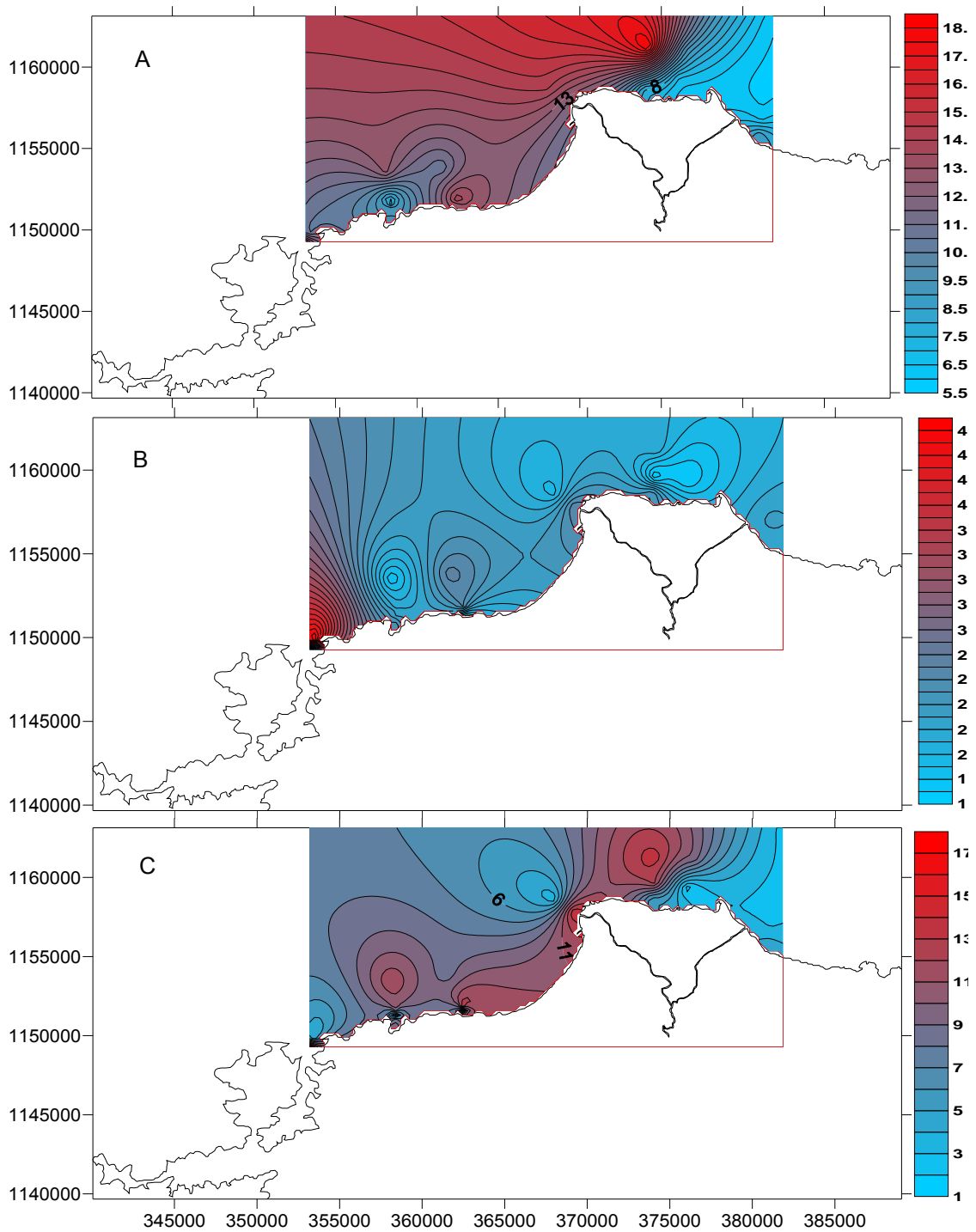


Figura 7. Distribución espacial de cadmio total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino-costera de Cumaná en periodos de A) lluvia; B) sequía y C) transición.

Se observa que los valores antes mencionados están por encima de lo reglamentario en la mayoría de las estaciones y resultaron superiores a los reportados por Martínez y Senior (2001) de 0,02 $\mu\text{mol/l}$ periodo seco y 0,028 $\mu\text{mol/l}$ periodo lluvioso para una zona estuarina de Venezuela, e inferiores al encontrado por Senior (2001) de 12,5 $\mu\text{g/l}$ para aguas superficiales de la pluma laminar del río Manzanares, lo que indica que este río recibe aportes importantes de cadmio de su cuenca alta y media.

El análisis estadístico para cadmio total, indicó diferencias significativas tanto espaciales como temporales, respectivamente para un 95% de confianza (F: 44,90; p: 0,000) y (F: 2,00; p: 0,0275), la prueba *a posteriori* SNK señala la presencia de tres grupos homogéneos, con los menores valores en el periodo de sequia seguido por el de transición y los máximos durante el periodo de lluvia. Espacialmente se presenta un grupo homogéneo con el valor mínimo en la estación 5 y el máximo en la estación 9.

La concentración total de este metal sobrepasa el límite establecido de 5 $\mu\text{g/l}$ para aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva o de subsistencia, por lo que es importante conocer cuánto de este total corresponde a la fracción biodisponible, para tener una idea más clara de lo que ocurre con el cadmio en las aguas de la zona costera.

En el fraccionamiento de cadmio, el periodo de lluvia (Figura 8a), señala que la biodisponibilidad de este metal alcanzó un valor máximo de 12,9 $\mu\text{g/l}$ en la estación 11 y un mínimo de 4,7 $\mu\text{g/l}$ en la estación 2. Es de notar que en las estaciones 9 y 12 los valores de cadmio también son muy elevados con 11,95 $\mu\text{g/l}$ y 11,75 $\mu\text{g/l}$ respectivamente, representando el 65,83 % de cadmio total e indicando su origen domestico-industrial. En

cuanto al periodo de sequia (Figura 8b) la fracción biodisponible oscilo entre 2,4 µg/l y la mínima de 0,05 µg/l, lo que equivale el 15,52% del cadmio total.

En la fracción residual o litogénica, en época de lluvia fue de 3,15 µg/l en la estación 20 y el mínimo de 0,1 µg/l en la estación 7 con promedio de 1,96 µg/l y un 65,83% (Figura 8a), mientras que el valor máximo durante la época de sequia (Figura 8b) fue de 8,4 µg/l en la estación 17 y el mínimo de 0,45 µg/l en la estación 22 con promedio 3,67 µg/l y 34,17%. Cabe destacar que en el periodo de transición (Figura 8c) solo se detectaron la presencia de metales en la fracción residual, con valores que van de un mínimo de 0,9 a un máximo de 16,8 µg/l posiblemente debido a un cambio en el MES durante el periodo de estudio como lo reporta Martínez y Senior (2001) en la pluma del rio Manzanares para el mes de mayo.

El análisis estadístico, para la fracción uno (F1) de cadmio, indicó diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas para un 95% de confianza (F: 80,59; p: 0,000). La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con los menores valores en los periodos de lluvia y transición y el máximo durante el periodo de sequía. Para la fracción dos (F2), señala la existencia de diferencias significativa (F: 15,79; p: 0,000) (F: 1,82; p: 0,0195), tanto espaciales como temporales, respectivamente; y la prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de tres grupos homogéneos por época de muestreo, con los menores valores en el periodo lluvioso y los mayores en el periodo de transición. Espacialmente se presentan tres grupos homogéneos con los menores registros en la estación 22 y los máximos en la estación 4, con el resto de las estaciones agrupadas en un grupo con valores intermedios entre los registrados en las dos estaciones mencionadas.

Lo antes mencionado evidencia que el cadmio estuvo asociado principalmente a la fracción residual durante los tres periodos, aunque en el mes de agosto es mayor la biodisponibilidad del metal, lo cual supone aportes que pueden estar asociados a las actividades propias de los varaderos y astilleros ubicados a ambos lados de la desembocadura del Manzanares que utilizan materiales abrasivos y otros productos que contienen Cd y que pueden llegar al ambiente marino-costero a través de los efluentes líquidos y desechos sólidos vertidos a la margen costera o en los aerosoles transportados por los vientos dominantes en la zona, además de las actividades urbanas desarrolladas en la ciudad de Cumaná.

En el presente estudio las concentraciones encontradas, están por encima de las reglamentadas y es preocupante, ya que es reflejo de impactos antropogénicos.

González y Ramírez (1995) señalan al Cd junto al Pb; Cu y Zn como buenos indicadores de contaminación generada por el hombre, debido a que sus concentraciones en el medio ambiente son reflejo de actividades humanas y fuentes industriales. Aún en el orden de concentración encontrada en este estudio, el Cd puede ser altamente tóxico, pudiendo ser responsable de los cambios adversos en la biota y en las arterias y riñones de los humanos (David y Phillips, 1995).

El cadmio ha sido asociado a los óxidos de Fe y a la fracción fina del material suspendido (Sadiq, 1992; Morse *et al.*, 1993; Zhang, 1995).

Estos resultados coinciden con los señalados por Song y Müller (1995), quienes indicaron que gran cantidad de cadmio se encuentra adherida a los

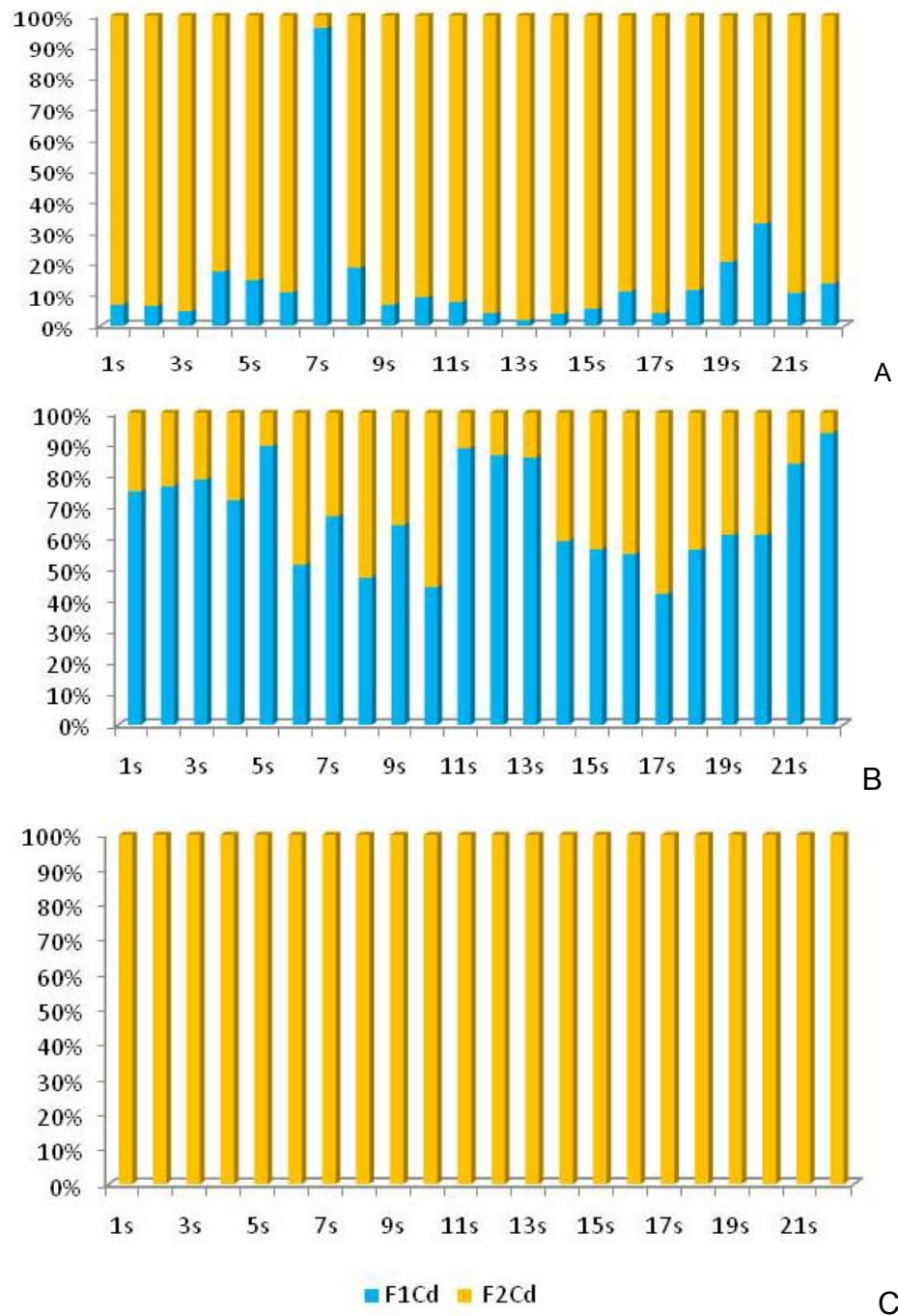


Figura 8. Fraccionamiento de cadmio en las aguas superficiales de la zona marino-costera de Cumaná en periodos de A) lluvia ; B) sequía y C) transición.

óxidos de Fe y Mn en el río Neckar (Alemania). De igual manera, Riedel y Sanders (1998) encontraron en el estuario del río Delaware (Estados Unidos), que la mayoría de los elementos trazas están presentes en la fracción más fácilmente extractable con ácidos débiles y que pueden estar biodisponibles, proponiendo una escala de biodisponibilidad potencial con respecto a una extracción con HCl 1M. Dicha escala es Cd>Zn>Pb>Cu>Ni>As>Cr>Se. Márquez *et al.* (2001) señalaron que el mayor porcentaje estaba en la fracción biodisponible en la pluma del río Manzanares y también reportaron este mismo resultado en una zona estuarina de Venezuela.

6.2. Cobre

El cobre es un elemento que tiene una amplia distribución en la naturaleza, es maleable, dúctil, resistente a la corrosión y posee una gran capacidad para formar complejos. Sus excelentes cualidades lo hace un elemento de uso universal en las industrias eléctricas de construcción y automóviles y es introducido en cantidades considerables en las aguas por la corrosión de tuberías que lo contienen y los ríos constituyen el principal medio de transportes de cobre hacia el océano (Moore y Ramammorthy, 1984).

Las principales aplicaciones de los compuestos de cobre las encontramos en las soluciones galvanoplásticas, en celdas primarias, como mordentes en teñidos y como catalizadores (Fermín, 2002).

En el presente estudio la distribución espacial de cobre total para el periodo de lluvia (Figura 9a), varió desde 8,2 µg/l (0,283 µmol/l) en la

estación 10 ubicada en la desembocadura del Manzanares y 21,75 $\mu\text{g/l}$ (0,75 $\mu\text{mol/l}$) en la estación 6 de la urbanización El Bosque con un promedio de 13,18 $\mu\text{g/l}$ (0,454 $\mu\text{mol/l}$).

En el periodo de sequía, la concentración de cobre total (Figura 9b) varió desde 2,1 $\mu\text{g/l}$ (0,072 $\mu\text{mol/l}$) en la estación 10 ubicada en la desembocadura del Manzanares y 10,5 (0,362 $\mu\text{mol/l}$), para un valor medio de 4,08 $\mu\text{g/l}$ (0,141 $\mu\text{mol/l}$) en la estación 20 de la Bahía de Mochima.

Los niveles de Cu total fueron disminuyendo progresivamente en el periodo de sequía y aumentando en el periodo de lluvia y luego disminuyen nuevamente en el mes de junio correspondiente al periodo de transición (Figura9c), alcanzando en este tiempo un valor máximo de 5,8 $\mu\text{g/l}$ (0,2 $\mu\text{mol/l}$) ubicado en la estación 1 (Sector El Peñón) y un mínimo de 1,2 $\mu\text{g/l}$ (0,041 $\mu\text{mol/l}$) en la estación 19 (Sector Puerto Escondido) con un promedio de 3,12 $\mu\text{g/l}$ (0,108 $\mu\text{mol/l}$).

El análisis estadístico para el cobre total, indicó que existen diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas para un 95% de confianza (F: 92,00; p: 0,000). La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con los menores valores en los periodos de sequia y transición y el máximo durante el periodo de lluvia.

Este metal presentó los mayores valores en el periodo de lluvia al igual que el cadmio. Los valores obtenidos en este estudio son superiores a los reglamentarios y debido a su carácter tóxico, es preciso realizar más estudios en la zona costera adyacente a la ciudad de Cumaná. La concentración máxima de cobre coincide con la concentración máxima de MOT para el

periodo de lluvia pudiendo jugar el río Manzanares un papel fundamental en ese comportamiento.

En otros escenarios estuarinos el efecto de las aguas dulces es contrario, como ocurre en el estuario de Yaquina, Oregon (USA) donde las concentraciones de Cd, Pb y Cu disminuyen por efecto de dilución (Callaway *et al.* (1988).

Las concentraciones de Cu en aguas superficiales de la zona marino-costera adyacente a la ciudad de Cumaná de 21,75 $\mu\text{g/l}$ es comparable al resultado encontrado por Castellar (2006) 25,23 $\mu\text{g/l}$, en la cuenca baja y pluma del Manzanares. En cambio, Márquez (1997) y Martínez (1999) reportaron concentraciones superiores de 44,99 y 49,56 $\mu\text{g/l}$ respectivamente, atribuyéndolas a algunos aportes provenientes de las actividades humanas desarrolladas en las márgenes del río y en la zona de mezcla. En una zona estuarina de Venezuela, Márquez *et al.* (2000) reportaron valores similares (0,71 $\mu\text{mol/l}$) a los encontrados en este estudio.

En el fraccionamiento del cobre, durante el periodo de lluvia (Figura 10a) muestra que para la fracción I este valor estuvo entre valores no detectable hasta 7,85 $\mu\text{g/l}$; con promedio de 2,98 $\mu\text{g/l}$, equivalente al 22,61% del cobre total; en cambio la fracción II de este metal está comprendida entre 6,55 y 13,9 $\mu\text{g/l}$, con un valor promedio de 10,20 $\mu\text{g/l}$, equivalente al 73,49% del cobre total, lo que muestra su mayor asociación a la fracción residual.

Durante el periodo de sequía (Figura 10b) los valores estuvieron comprendido entre 0,65 a 8,65 $\mu\text{g/l}$ para la fracción I, con un promedio de 1,66 $\mu\text{g/l}$ equivalente al 40,67% del cobre total; y de 0,7 a 3,9 $\mu\text{g/l}$ para la

fracción II, con un promedio de 2,41 µg/l equivalente al 59,06% del cobre total. Se observa que su biodisponibilidad es baja durante el periodo de sequía, causado posiblemente por procesos de adsorción de este metal, desde el material suspendido, debido a su gran capacidad de formar complejos solubles.

Para el periodo de transición (Figura 10c), los valores encontrados en la fracción biodisponible variaron de no detectable a 2,2 µg/l, con promedio de 0,7 µg/l, lo que equivale al 22,44% del cobre total; y en la fracción residua o litogenica los valores variaron desde 0,7 a 3,9 µg/l, con una concentración media de 2,42 µg/l que equivale al 77,56 %del cobre total.

El análisis estadístico para la fracción uno (F1) de cobre, indicó diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas para un 95% de confianza (F: 80,59; p: 0,000). La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con los menores valores en los periodos de lluvia y transición y el máximo durante el periodo de sequía. Para la fracción dos (F2) señala la existencia de diferencias significativa (F: 15,79; p: 0,000) (F: 1,82; p: 0,0195), tanto espaciales como temporales, respectivamente; y la prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de tres grupos homogéneos por época de muestreo, con los menores valores en el periodo lluvioso y los mayores en el periodo de transición. Espacialmente se presentan tres grupos homogéneos con los menores registros en la estación 22 y los máximos en la estación 4, con el resto de las estaciones agrupadas en un grupo con valores intermedios entre los registrados en las dos estaciones mencionadas.

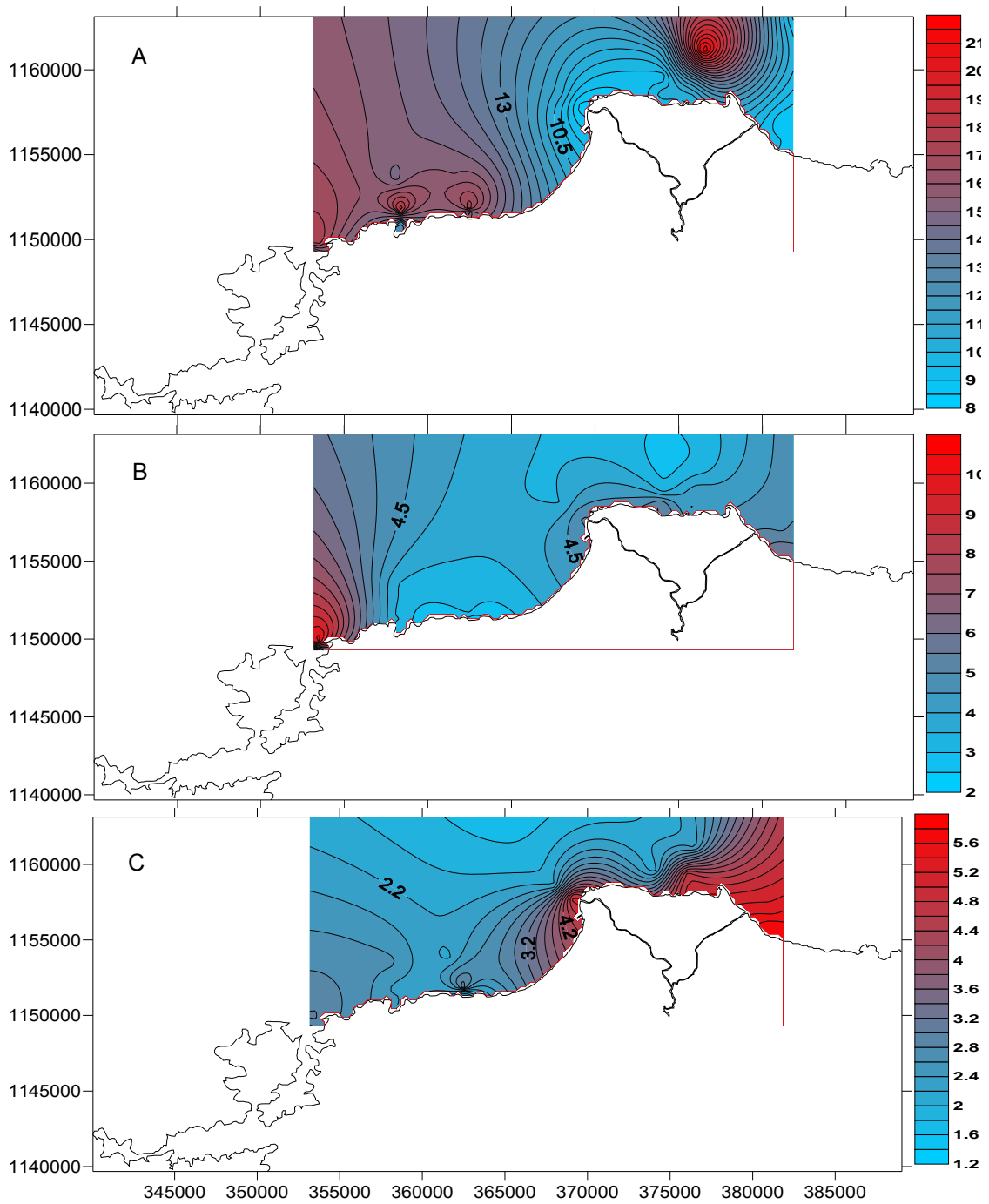


Figura 9. Distribución espacial de cobre total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino-costera de Cumaná en periodos de A) lluvia; B) sequía y C) transición.

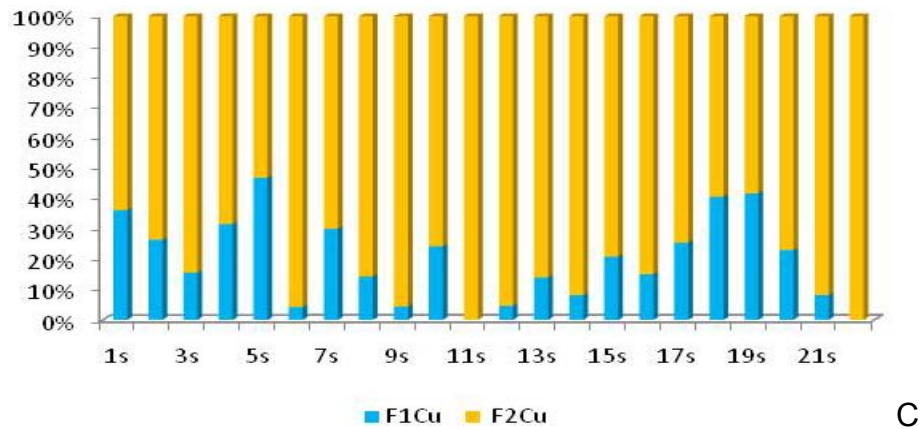
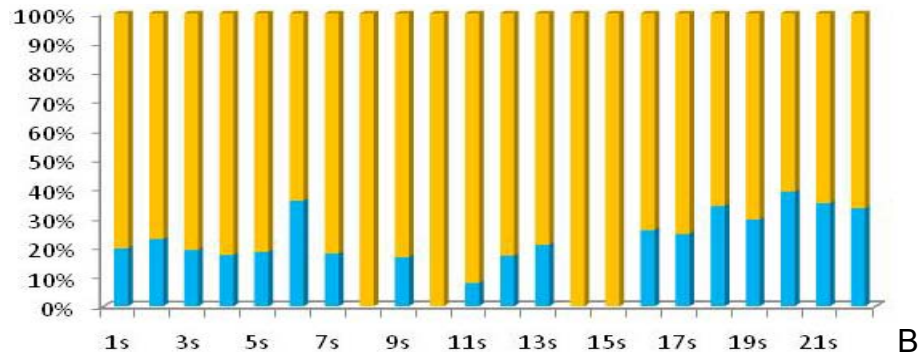
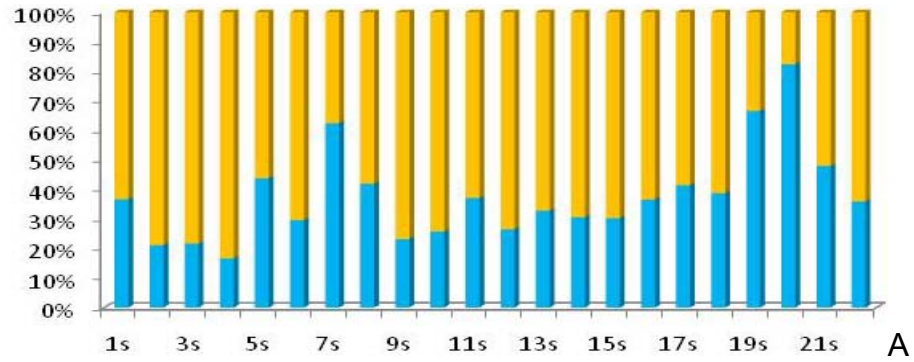


Figura10. Fraccionamiento de cobre en las aguas superficiales de la zona marino- costera de Cumaná en periodos de A) lluvia ; B) seca y C) transición.

Martínez y Senior (2001) encontraron en el material en suspensión de la pluma laminar del río Manzanares las mayores concentraciones en época de lluvia y asociado mayoritariamente a la fracción residual (0,0241 $\mu\text{mol/l}$) en el extremo fluvial, mientras que en el marino las concentraciones estaban cercanas a cero.

Martin y Windom (1990), consideran que las emisiones antropogénicas globales de metales pesados (Pb, Cd, Cu, Zn) pueden ser superiores a las naturales; estos metales pueden, además causar alteraciones graves a los ecosistemas desmejorando las condiciones ambientales y empobreciendo la flora y fauna del medio acuático.

El fraccionamiento muestra que el cobre en el material suspendido en las aguas superficiales de la zona costera adyacente a la ciudad de Cumaná es de origen litogénico o podría estar asociado a la materia orgánica, ya que tiene tendencias a formar compuestos órgano-metálicos. Factor indicador de que el cobre se encuentra en la estructura reticular de los componentes minerales del material en suspensión introducido por procesos de erosión.

6.3. Cromo

El cromo es un metal de transición muy resistente a la corrosión, razón por la cual se usa ampliamente en la industria metalúrgica, en las aleaciones ferrosas y en la industria textilera como pigmento para teñir telas y por lo tanto son las mayores actividades humanas que incrementan la concentración del mismo en el agua (Sadiq, 1992). Dicho metal es muy abundante en la superficie terrestre y es considerado como potencialmente tóxico para los organismos marinos y tiene efectos nocivos en seres

humanos, en los cuales se le ha relacionado con cáncer (Nriagu y Nieboer, 1988; Sadiq, 1992).

El rango de variación de la concentración total de cromo en las aguas superficiales de la zona marino costera de la ciudad de Cumaná, para el periodo de lluvia (Figura 11a), comprendieron valores entre 17,00 $\mu\text{g/l}$ a 29,45 $\mu\text{g/l}$ (0,7 $\mu\text{mol/l}$ a 1,227 $\mu\text{mol/l}$), con un promedio de 21,28 $\mu\text{g/l}$ (0,886 $\mu\text{mol/l}$). Se observaron concentraciones elevadas de cromo en las estaciones 4, 5, 6, 7, 8, 9 correspondientes al sector de la CAIP; además se encontró otro foco de concentración elevada en las estaciones 14, 15, 16, 18 y 22, hacia Puerto Escondido y Bahía de Mochima. En el periodo de sequía (Figura 11b) las concentraciones fueron de 4,85 $\mu\text{g/l}$ a 25,1 $\mu\text{g/l}$ (0,342 a 0,906 $\mu\text{mol/l}$), (Estaciones 10 y 9) con un valor promedio de 11,78 $\mu\text{g/l}$ (0,549 $\mu\text{mol/l}$). Las máximas concentraciones durante este periodo se ubicaron en la parte mas alejada de la costa desde el aliviadero del río Manzanares hacia la desembocadura.

Durante el mes de junio, que es el periodo de transición, los valores de cromo total (Figura 11c) oscilaron entre 6,22 $\mu\text{g/l}$ a 12 $\mu\text{g/l}$ (0,259 $\mu\text{mol/l}$ a 0,5 $\mu\text{mol/l}$), con un promedio de 9,04 $\mu\text{g/l}$ (0,377 $\mu\text{mol/l}$). Las concentraciones elevadas se encontraron en las estaciones 1,2 y 4 cerca del aliviadero del Manzanares. Por otro lado en las estaciones 16, 17,18, y 19 también estuvieron elevadas las concentraciones.

El análisis estadístico para el cromo total, indicó la existencia de diferencias significativa (F: 82,94; p: 0,000) (F: 1,89; p: 0,0391), tanto espaciales como temporales, respectivamente; y la prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de tres grupos homogéneos por época de muestreo, con

los menores valores en el periodo lluvioso y los mayores en el periodo de transición. Espacialmente se presentan un grupo homogéneo con el menor registro en la estación 10 y el máximo en la estación 6, con el resto de las estaciones agrupadas con valores intermedios entre los registrados en las dos estaciones mencionadas.

El cromo tuvo un comportamiento igual que el Cu y el Cd en donde sus concentraciones aumentaron con el incremento del caudal del río. Los niveles de cromo establecidos por normas internacionales son de 3,00 µg/l a 4,00 µg/l (Greenber, 1992). Las concentraciones obtenidas resultaron superiores que las establecidas por las leyes nacionales e internacionales indicando degradación por cromo en la calidad de las aguas superficiales de la zona marino-costera de Cumana. Márquez *et al.* (2000) reportaron valores menores (0,19 µmol/l) en una zona estuarina de Venezuela señalando como posible causa del decrecimiento en época de lluvia a los procesos de dilución parecidos a los reportados en el río Rhône, Francia. (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1996), quienes señalaron que las concentraciones de Cr suelen ser inversamente relacionadas con la descarga del río, atribuyéndose esto a los mecanismos de dilución y a los impactos antropogénicos. Martínez y Senior (2001) reportaron valores superiores a los encontrados. Por otro lado, Márquez (2003), en el golfo de Santa Fe, encontró ausencia de este metal, lo que indica que sus aguas no tienen efecto degradante por éste metal.

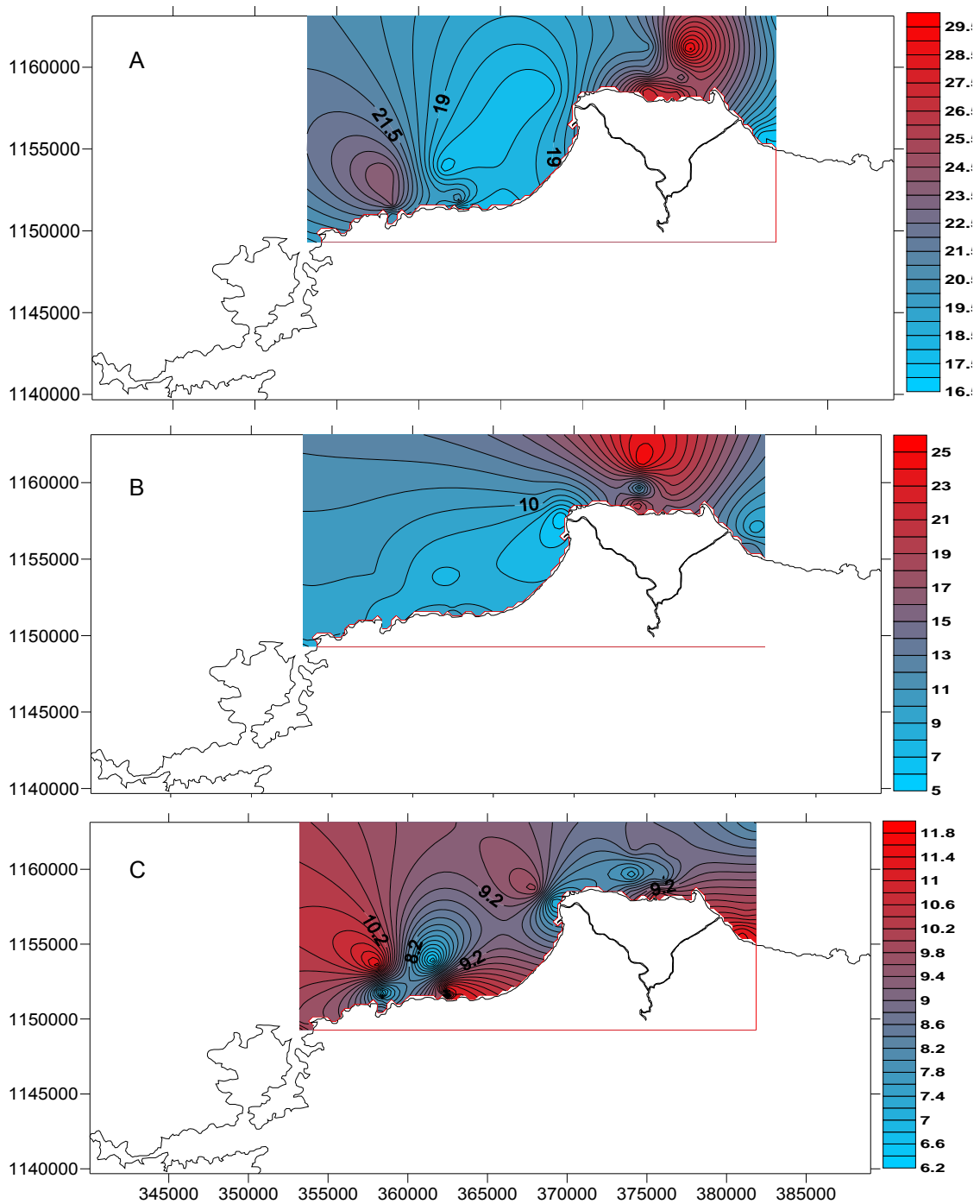


Figura 11. Distribución espacial de cromo total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino-costera de Cumaná en periodos de A) lluvia; B) sequía y C) transición.

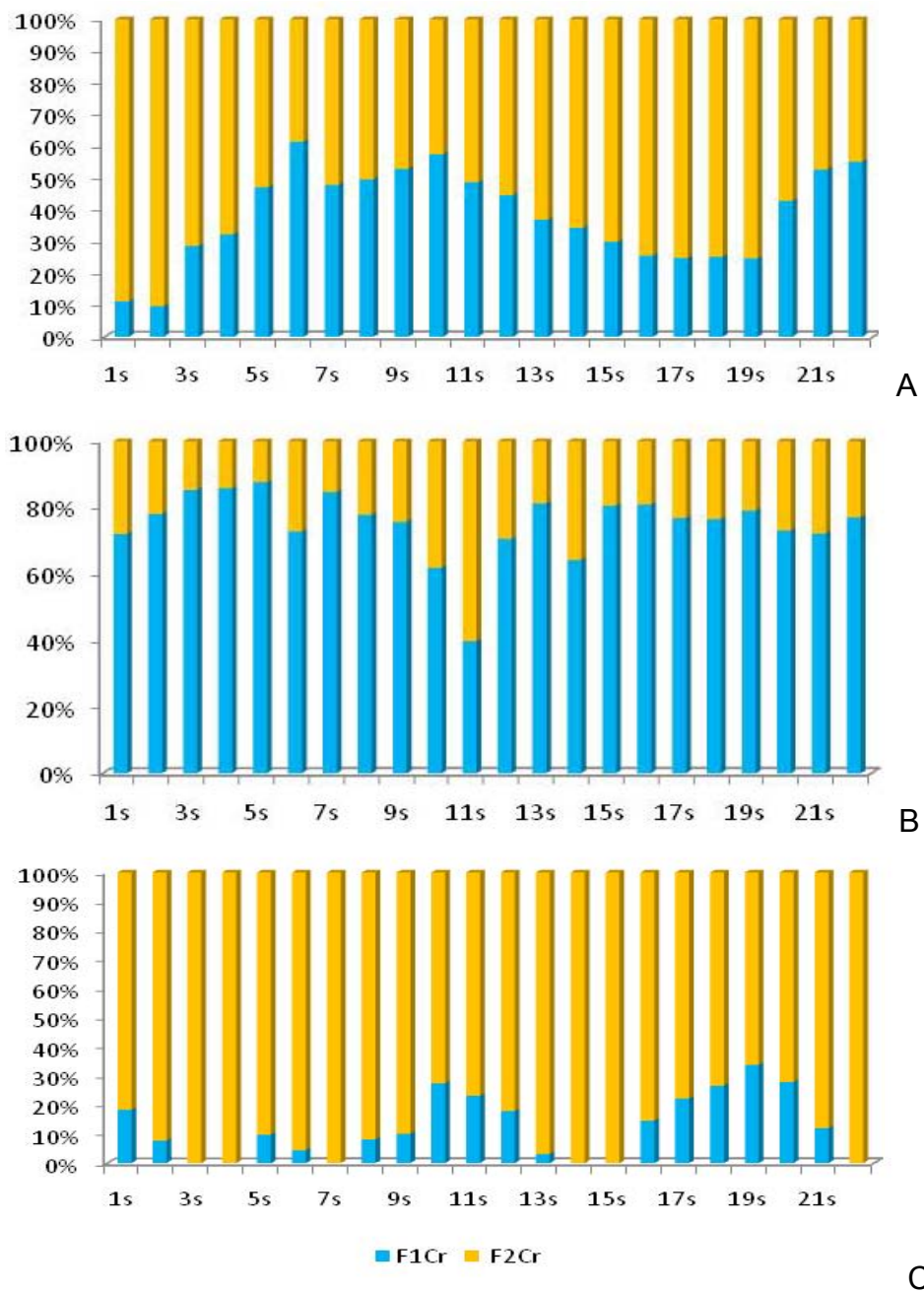


Figura12. Fraccionamiento de cromo en las aguas superficiales de la zona marino- costera de Cumaná en periodos de A) lluvia; B) sequia y C) transición

En la fracción I, para el periodo de lluvia (Figura 12a), se registró un valor de 1,85 $\mu\text{g/l}$ como mínimo y un valor máximo de 13,25 $\mu\text{g/l}$, con promedio de 8,34 $\mu\text{g/l}$ lo que representa un 39,19% de Cr biodisponible. La fracción II presentó valores entre 8,15 y 18,2 $\mu\text{g/l}$, promedio de 12,93 $\mu\text{g/l}$ que corresponde a un 60,99% de Cr residual. Para el periodo de sequía (Figura 12b), se obtuvieron valores desde 3,00 $\mu\text{g/l}$ hasta 19,00 $\mu\text{g/l}$ para la fracción I, con un promedio de 9,00 $\mu\text{g/l}$ representando un 76,40% de Cr biodisponible y de 1,45 $\mu\text{g/l}$ a 6,2 $\mu\text{g/l}$ para la fracción II con un promedio de 2,78 $\mu\text{g/l}$ correspondiente a un 23,60% de Cr residual.

En la época de transición (Figura 12c) el cromo en la fracción I registró valores no detectados como mínimo y un valor máximo de 3,8 $\mu\text{g/l}$, con promedio de 1,18 $\mu\text{g/l}$; lo que representa un 13,05% de Cr biodisponible. La fracción II presentó valores entre 5 $\mu\text{g/l}$ y 10,2 $\mu\text{g/l}$; promedio de 7,86 $\mu\text{g/l}$ que corresponde a un 86,95% de cromo total. Es de notar que al igual que en el periodo de lluvia el Cr se encuentra asociado mayoritariamente a la fracción residual.

El análisis estadístico, para la fracción uno (F1) de cobre, indicó diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas para un 95% de confianza (F: 8,58; p: 0,00). La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con los menores valores en el periodo de transición y el máximo durante el periodo de sequía. Para la fracción dos (F2) señala la existencia de diferencias significativa espaciales (F: 27,86; p: 0,000), y la prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos por época de muestreo, con los menores valores en los periodos lluvioso y de transición, y los mayores en el periodo de sequía.

En el período de sequía el cromo estuvo asociado mayoritariamente con la fracción biodisponible indicando como posibles fuentes antropogénicas actividades industriales tales como galvanizado, pintura, aleaciones, así como también producto de la oxidación de la materia orgánica.

El cromo se presenta mayoritariamente asociado a la fracción residual en el periodo de lluvia y transición. Sin embargo, este metal se encuentra adsorbido en las partículas en suspensión y oxihidróxido de Mn reactivo y oxihidróxido Fe en todas las estaciones pero en menor concentración. Esto indica que el Cr presente en las aguas de este ecosistema es principalmente de origen litogénico, mostrando que la fuente de este metal es natural, llegando al ecosistema en forma suspendida por procesos de erosión, meteorización u otro, no presenta peligro; pero de igual manera, sería importante monitorear la entrada de este metal a la zona costera, con la finalidad de evitar que se convierta en un problema de salud pública por la alta toxicidad que presenta.

Martínez y Senior (2001) reportaron la mayor asociación del Cr al material refractario en época de lluvia en el material en suspensión de la pluma del río Manzanares. La relación de este metal con fuentes naturales ha sido reportada por otros autores: Villaescusa *et al.* (1997) en Baja California (90%), Roux *et al.* (1998) en el estuario de Aber-Wrac'h en Francia (75-80%) y Rubio *et al.* (1995) en el río Vigo en Galicia (80%).

Los resultados de este estudio confirman el comportamiento no conservativo reportado en el río Manzanares (Hurtado, 1986; León, 1994).

6.4. Hierro

El hierro, al igual que el manganeso y el zinc, se puede considerar como un elemento metálico esencial, ya que es un requerimiento de varias metal-proteínas, particularmente las metal-enzimas (Sadiq, 1992). El Fe es menos concentrado en el agua de mar que en el material en suspensión y en los sedimentos marinos (Sadiq, 1992).

El hierro tiene una gran variedad de usos como: la elaboración de laminas metálicas, galvanizadas, cabillas, tubos y electroimanes, medicinal, tintural y en la fabricación de acero (Gerlach, 1981; Moore y Ramammorthy, 1984). En los sedimentos acuáticos; éste constituye un micronutriente esencial para el fitoplancton convirtiéndose, en algunos casos, un factor limitante para su crecimiento (Romankevich, 1984; Viarengo, 1985). Las actividades antropogénicas producen incrementos significativos de hierro en los sistemas acuáticos, vía efluentes industriales y domésticos y por la corrosión de estructuras que se encuentran debajo del agua.

Por encontrarse en grandes proporciones en la corteza terrestre, las concentraciones de hierro suelen incrementarse en periodos de lluvia, en los ambientes acuáticos (Well y Mayer, 1991).

En la figura 13 se muestran las concentraciones totales de hierro encontradas en este estudio. Para la época de lluvia (Figura 13a), la concentración de Fe total varió entre 29,05 $\mu\text{g/l}$ y 548,1 $\mu\text{g/l}$ (1,117 $\mu\text{mol/l}$ y 21,081 $\mu\text{mol/l}$), con un promedio de 173,58 $\mu\text{g/l}$ (6,676 $\mu\text{mol/l}$). Para la época de sequía (Figura 13b) se encontró una concentración de 64,25 $\mu\text{g/l}$ y 491,9 $\mu\text{g/l}$ (2,471 $\mu\text{mol/l}$ y 18,919 $\mu\text{mol/l}$), con un valor promedio de 164,67 $\mu\text{g/l}$

(6,334 $\mu\text{mol/l}$). En cuanto al periodo de transición (Figura 13c) la concentración total vario entre 34,1 $\mu\text{g/l}$ y 588,2 $\mu\text{g/l}$ (1,312 $\mu\text{mol/l}$ y 22,623 $\mu\text{mol/l}$), con una concentración promedio de 220,03 $\mu\text{g/l}$ (8,463 $\mu\text{mol/l}$).

La distribución espacial (Figura 14a) revela que las altas concentraciones de hierro en la época de lluvia o de aguas altas se encuentran en las estaciones 1, 2, 3, 4, 5, 7 y 8 ubicadas hacia la parte Este de la zona, específicamente en El Peñón. En la época de sequía se observa que las más altas concentraciones según su distribución espacial (Figura 14b) se encuentra en la estación 2 ubicado en el aliviadero del manzanares, la estación 13 ubicada por los Bordones, y en las estaciones 16-19-20 de Puerto Escondido y Bahía de Mochima. En cuanto a la época transitoria (Figura 14c), el comportamiento de este metal fue muy irregular.

El análisis estadístico para la concentración de hierro total, indicó que no existen diferencias significativas tanto espaciales como temporales.

Well y Mayer (1991) señalan que en los medios bajo la influencia de los ríos, estos constituyen unas de las vías de transporte más importante del hierro hacia los ecosistemas estuarinos y marinos.

Se registraron grandes concentraciones de éste metal en los periodos de sequía y transición, lo que podría estar relacionado con procesos de desorción desde el sedimento o con los desechos sólidos que permanentemente son arrojados en esa zona, siendo favorecido además por las condiciones climáticas de la época, como las altas temperaturas y un mayor tiempo de residencia de las aguas. Por otra parte Márquez *et al.* (2000) reportaron concentraciones de hierro total entre 123 $\mu\text{mol/l}$ y 405

$\mu\text{mol/l}$, para los periodos de aguas bajas y altas respectivamente en una zona estuarina de Venezuela, resultando superiores. León (1994) encontró altos valores de este metal ($910,31 \mu\text{g/l}$) en época de lluvia en las aguas superficiales del río Manzanares, pero inferiores a las reportadas por Márquez (1997) y Martínez (1999) de hasta $22634,23$ y $31207,30 \mu\text{g/l}$, respectivamente. En cambio en las aguas del golfo de Santa Fe son bajos los contenidos de Fe ($30,63$ a $77,25 \mu\text{g/l}$), quizás debido principalmente a la hidrodinámica que regula al ecosistema, así como la absorción a los sólidos suspendidos y al proceso de floculación, debido a los cambios en la fuerza iónica y el pH (Martínez, 1999).

El fraccionamiento de hierro en las aguas superficiales de la zona marino-costera de Cumaná para el periodo de lluvia (Figura 14a), señala las concentraciones de hierro residual (FI) los cuales fluctuaron entre $11,95 \mu\text{g/l}$ y $492,1 \mu\text{g/l}$, con un promedio de $137,39 \mu\text{g/l}$, lo que representa el $79,15\%$ total. Los valores para la FII estuvieron comprendidos entre $5,05 \mu\text{g/l}$ y $115,15 \mu\text{g/l}$, que promediaron $36,18 \mu\text{g/l}$, lo que es igual al $20,84\%$ del hierro total. En el periodo de sequía (Figura 14b) se apreció una mayor asociación con la FI en la que varió de $34,4 \mu\text{g/l}$ a $298,4 \mu\text{g/l}$, con concentraciones promedio de $126,68 \mu\text{g/l}$, que equivale a $76,93\%$ del total del metal. Para la FII se detectaron valores de hierro comprendidos entre $2,4 \mu\text{g/l}$ y $193,5 \mu\text{g/l}$, con concentración promedio de $37,99 \mu\text{g/l}$, correspondiente a $23,07\%$ de hierro total en la zona. En la época de transición (Figura 14c), las concentraciones de hierro residual oscilaron entre $34,1 \mu\text{g/l}$ y $573,4 \mu\text{g/l}$, con una media de $196,3 \mu\text{g/l}$, lo que representa el $89,22\%$ del total. En la FII estuvieron comprendidos entre no detectables y $98,0 \mu\text{g/l}$ con un promedio de $26,07 \mu\text{g/l}$ lo que representa el $11,85\%$ del hierro total.

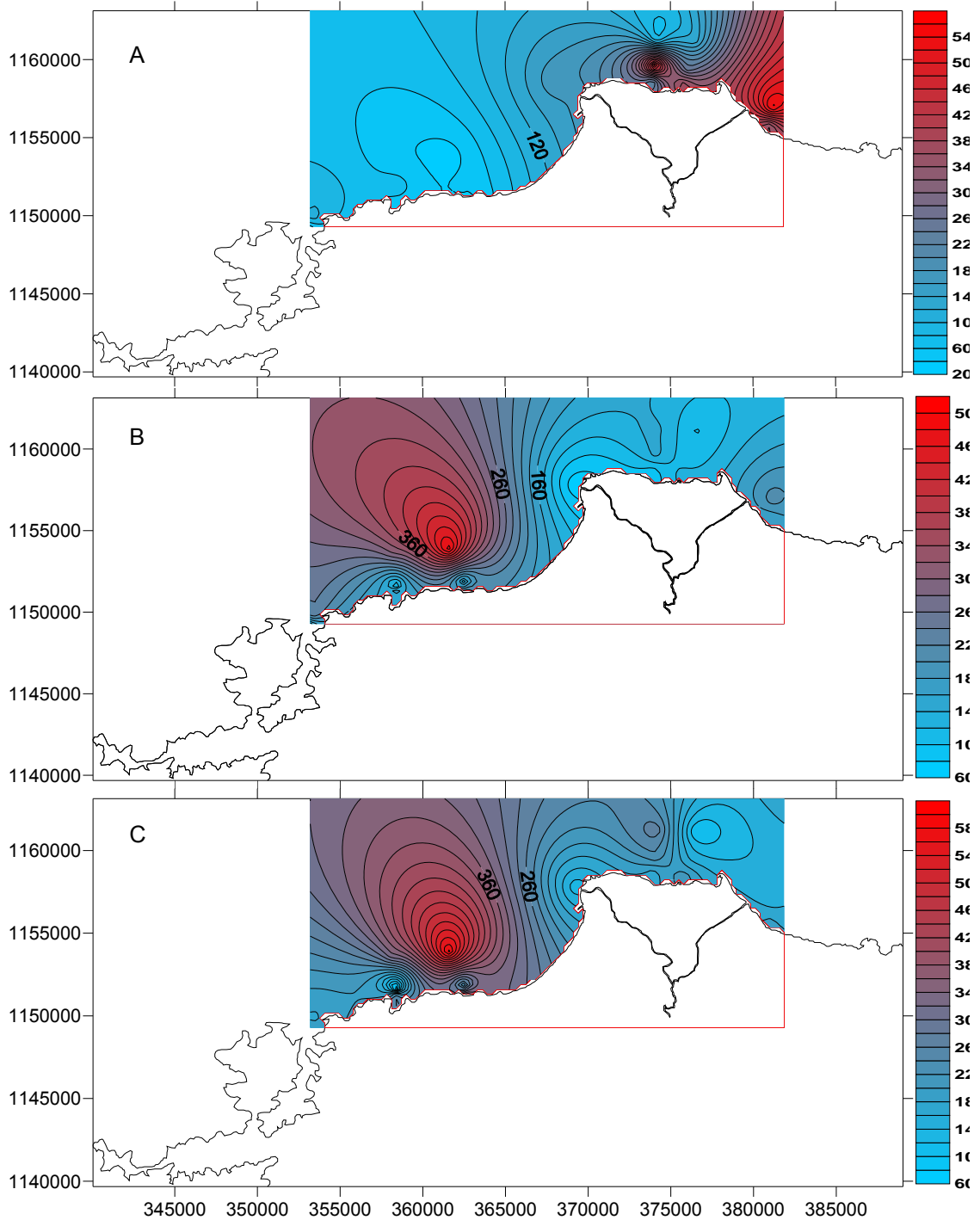


Figura 13. Distribución espacial de hierro total (mg/l) en la zona marino-costera de Cumaná en periodos de A) lluvia, B) sequia y C) transición.

El análisis estadístico para la fracción uno (F1) y dos (F2) de hierro, indicó que no existe diferencias significativas entre las épocas y estaciones muestreadas.

Este comportamiento no es extraño debido a que este elemento es el metal más abundante de la corteza terrestre (Kern y Wrstrich, 1995).

El porcentaje de origen antropogénico puede deberse al uso de enseres que lo contengan en su composición química, pero esto no parece representar un problema de posible contaminación por hierro, debido a que se presenta en mayor grado en la fase inerte del material suspendido. También podría estar asociado con la materia orgánica. Izquierdo *et al.* (1997) reportaron una proporción de 50% para pantanos salados de España, explicando que por ser este uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre, es frecuente obtener elevados valores en la porción residual. Roux *et al.* (1998) y Villaescusa (1997) observaron más del 90% asociado a la fracción residual en el material en suspensión del estuario Aber-Wrac'h en Francia y en los sedimentos de Baja California, atribuyéndolo a la constitución natural de la matriz sedimentaria. La no biodisponibilidad de este de este metal nos indica que proviene del desgaste natural de las piedras y de minerales, produciéndose procesos como diagénesis, meteorización, entre otros (Förstner, 1987).

Estas concentraciones de hierro fueron inferiores a las reportadas por Martínez (1999) para los biodisponibles 385,46 µg/l y 20 053,54 µg/l para los materiales refractarios, atribuyéndole este resultado al aumento en el gasto del río y al material en suspensión. Martin y Windom (1990) observaron incremento del Fe en los revestimientos de las partículas de arcillas en el

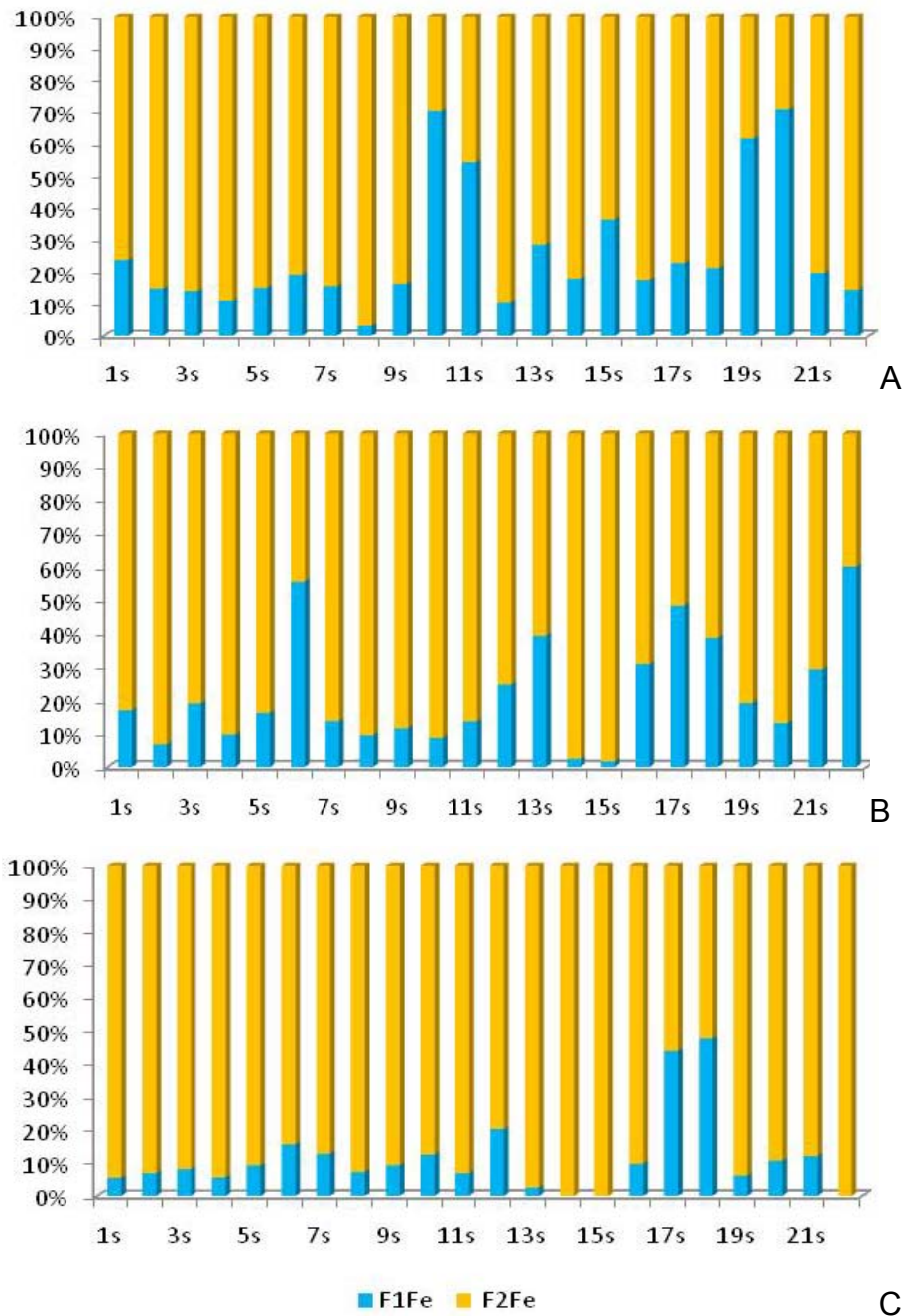


Figura 14. Fraccionamiento de hierro en las aguas superficiales de la zona marino- costera de Cumaná en periodos de A) lluvia ; B) sequía y C) transición.

estuario de la Gironde (Francia), atribuyendo esto a la turbidez máxima en el

estuario y a la asociación del metal con compuestos orgánicos y partículas de arcilla que flocculan a salinidades entre 6 y 8 unidades.

6.5. Manganeso

El manganeso es un metal esencial en el metabolismo enzimático de muchas especies (Viarengo, 1985). Es ampliamente empleado en la industria del acero. Entre las aleaciones no ferrosas de manganeso se encuentra el bronce de manganeso (compuesto Mn, Cu, Sn y Zn), resistente a la corrosión del agua de mar y utilizado en la fabricación de hélices de barco y torpedos, y la manganina (compuesta de Mn, Cu y Ni), usada en forma de cables para mediciones eléctricas de alta precisión dado que su conductividad eléctrica casi no varía con la temperatura.

El manganeso es utilizado en las aleaciones con el hierro, obtenidas mediante el tratamiento de pirolusita en altos hornos con hierro y carbono. Las aleaciones ferromanganesos (hasta un 78 % de manganeso) son utilizados para fabricar aceros, y las aleaciones mas importantes son las spiegeleisen (de un 12 a un 33% de manganeso).

Las concentraciones de Mn total se expresan en la figura 15, estas variaron entre 2,8 µg/l (0,112 µmol/l) (Estación 12) y 58,75 µg/l (2,35 µmol/l) (Estación 1), mientras que el promedio fue de 20,34 µg/l (0,813 µmol/l) para el periodo lluvioso o de aguas altas (Figura 15a); de 3,94 µg/l (0,158 µmol/l) (Estación 14) y 39,33 µg/l (1,573 µmol/l) (Estación 13) ,con un promedio de 11,45 µg/l; en el periodo seco o de aguas bajas (Figura 15b); y de 6,5 µg/l (0,26 µmol/l) (Estación 6) a 78 µg/l (3,12 µmol/l) (Estación 21), con un promedio de 22,50 µg/l (0,900 µmol/l) en el periodo de transición (Figura

15c).

Las máximas concentraciones de Mn para el periodo de lluvia se encontraron localizadas en la parte oriental de la zona, específicamente El Peñón y el aliviadero del río Manzanares.

Para la época seca se encontraron localizadas hacia el sector de Mochima.

Es de notar que este metal tuvo una gran fluctuación, donde las mayores concentraciones se reportaron en los meses de lluvia y en la época de transición, mientras que en los meses de aguas bajas se consiguieron los menores valores.

El análisis estadístico para la concentración total de manganeso, indicó que no existen diferencias significativas entre las épocas y las estaciones muestreadas.

Los valores mayores se encontraron en el periodo de mayor caudal del río, coincidiendo con las concentraciones máximas de Fe, debido a que en este mes el río pudo haber arrastrado una gran carga sedimentaria. En ambientes acuáticos el Mn disuelto es altamente reactivo y presenta una alta capacidad de adsorción al Fe y al material suspendido, en forma de óxidos coloidales, lo cual contribuye al mismo tiempo en el comportamiento de otros elementos dentro de los estuarios (Duinker y Nolting, 1978; Morris y Bale, 1979). Por estar asociado el Mn al Fe, su comportamiento y observaciones similares han sido reportados en la bahía de Chesapeake (Carpenter *et al.* 1975) y en el río Amazonas (Gibbs, 1977).

Las concentraciones de manganeso obtenidas en este estudio superan los valores permitidos por las leyes venezolanas; sin embargo, resultaron menores que las reportadas en aguas superficiales de la cuenca baja por: Martínez (1999) de 597,09 $\mu\text{g/l}$, Márquez *et al.* (2000) de 302,11 $\mu\text{g/l}$ y Márquez *et al.* (2000) 1,80 μmol y 5,55 μmol en época de sequía y lluvia en una zona estuarina de Venezuela. Por otra parte Márquez (2003) en el golfo de Santa Fe encontró concentraciones muy bajas en casi todo el ecosistema, con valores entre no detectables y 6,55 $\mu\text{g/l}$.

Las diferentes fracciones del manganeso (Figura 16a) muestran que, para la fracción I, se encontró un valor de 0,85 $\mu\text{g/l}$, como mínimo, y un valor máximo de 45,15 $\mu\text{g/l}$, presentando un promedio de 16,224 $\mu\text{g/l}$, representando el 79,78% para la fracción biodisponible. Para la fracción II se registraron valores de 0,95 $\mu\text{g/l}$, como valores mínimos, un valor máximo de 14,95 $\mu\text{g/l}$, con un promedio de 4,111 $\mu\text{g/l}$, lo que equivale al 20,22% para la fracción residual, durante el período de lluvia.

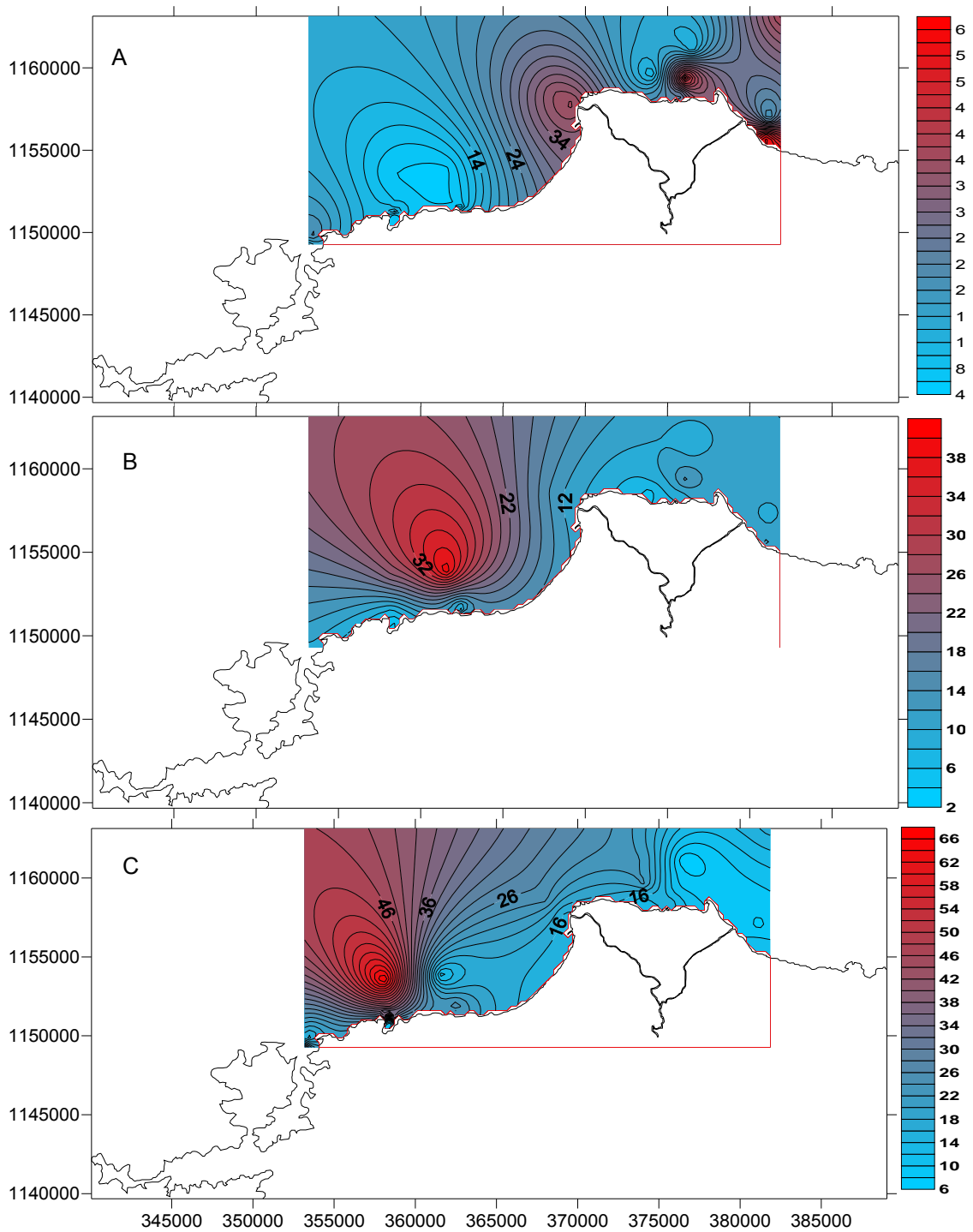


Figura 15. Distribución espacial de manganeso total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino-costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición.

En el período de sequía (Figura 16b), la fracción I se registró como valor mínimo 2,15 $\mu\text{g/l}$ y un valor máximo que correspondió a 153,7 $\mu\text{g/l}$, con promedio de 20,134 $\mu\text{g/l}$ equivalente a un 175,92% para la fracción biodisponible. En la fracción II, los valores mínimo y máximo fueron de 0,1 $\mu\text{g/l}$ y 34,55 $\mu\text{g/l}$, promedio de 4,677 $\mu\text{g/l}$ lo que corresponde al 40,87% del total de manganeso presente en la cuenca baja.

Para el período de transición (Figura 16c), la fracción I se registró un valor de 3,8 $\mu\text{g/l}$ como mínimo y un valor máximo de 59,2 $\mu\text{g/l}$, con una media de 13,132 $\mu\text{g/l}$ equivalente a un 58,35% para la fracción biodisponible. En la fracción residual, el valor mínimo fue de 0,2 $\mu\text{g/l}$ (Estación 7) y un máximo de 69,1 $\mu\text{g/l}$ (Estación 21), con un promedio de 9,373 $\mu\text{g/l}$, lo que corresponde al 41,65% del total de manganeso presente en la zona costera de Cumaná.

El análisis estadístico para la fracción uno (F1) de manganeso, indicó que no hay diferencias significativas estadísticamente entre las épocas y estaciones muestreadas. Para la fracción dos (F2), señala la existencia de diferencias significativa (F: 4,81; p: 0,0093) especialmente. La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos por época de muestreo, con los menores valores en el periodo lluvioso y los mayores en el periodo de transición.

En todos los períodos, existe una amplia predominancia de la fracción biodisponible sobre la residual en las aguas superficiales de la zona costera adyacente a la ciudad de Cumaná, se presume un importante porcentaje de manganeso asociado a los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, materia orgánica y asociado a la fracción de carbonatos indicando que esta

zona se encuentra afectada por los vertidos de desechos domésticos e industriales, con poco o ningún tratamiento.

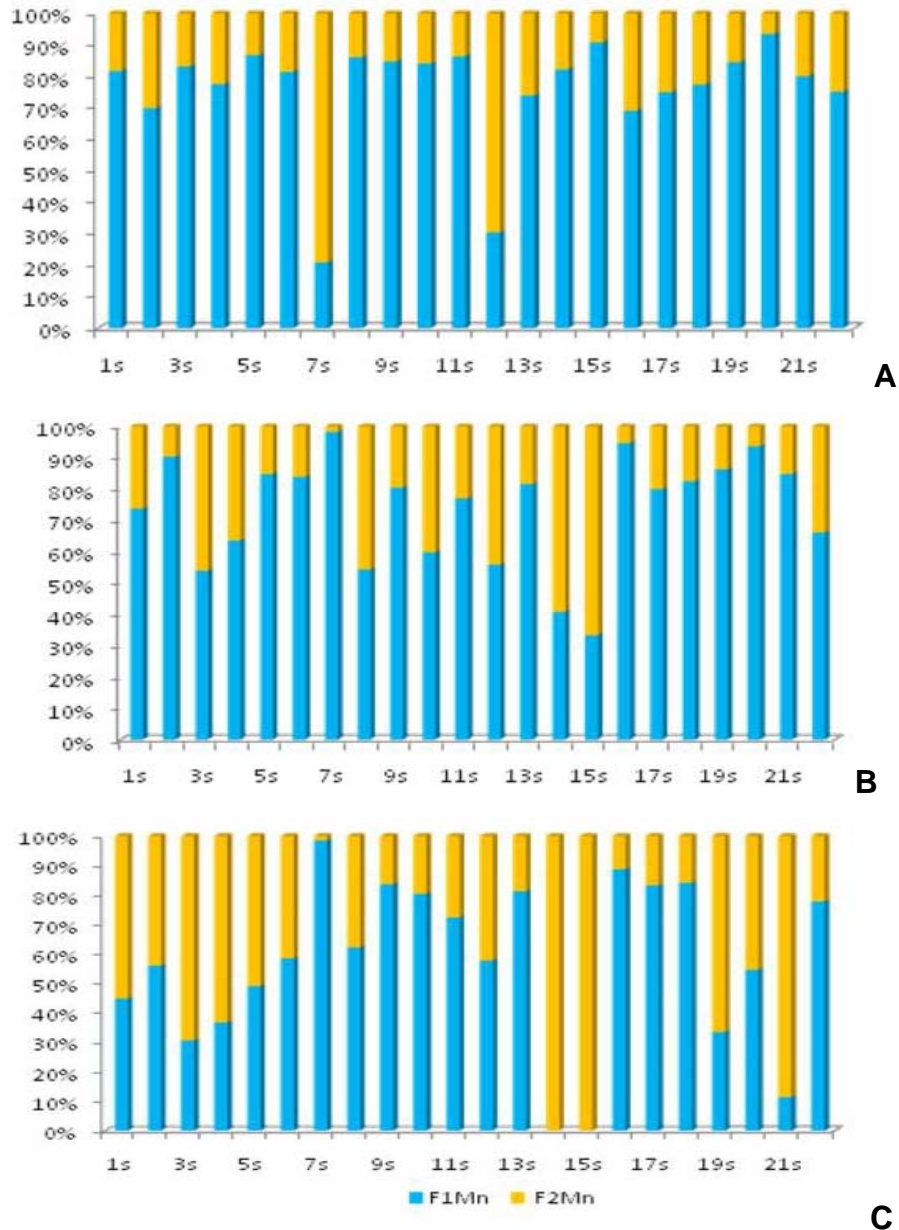


Figura16. Fraccionamiento del Manganeso ($\mu\text{g/l}$) en las aguas superficiales de la zona marino-costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición.

Se apreciaron valores máximos en la mayoría de las estaciones en el periodo de lluvia y estos valores disminuyeron para la época de sequía. Izquierdo *et al.* (1997) encontraron un 70% de este metal asociado a la fracción biodisponible en la bahía de Cádiz; otros autores han encontrado altas concentraciones del metal en esta fracción (Kindler y Sevin, 1990; Rubio *et al.*, 1995).

6.6. Níquel

El níquel permanece en el agua en un tiempo de residencia estimado de 23000 años en los océanos profundos y de 19 años cerca de las aguas costeras (Nriagu, 1988). Su comportamiento en el ambiente acuático es regido por las reacciones de las especies solubles y la materia particulada. Puede formar complejos con una variedad de especies orgánicas e inorgánicas, por ejemplo, la adsorción directa de partículas como los barros; adsorción y/o coprecipitación con hidróxidos de hierro y manganeso, complejación con partículas naturales orgánicas o precipitación directa. Los estudios han mostrado que el níquel es un metal bastante móvil en aguas naturales, y es especialmente soluble en valores de pH más altos que 8. Sin embargo, las concentraciones de níquel soluble son bajas comparadas con las asociadas con el material suspendido y los sedimentos (USPHS, 1997; Mance *et al.*, 1984).

Cantidades muy pequeñas de níquel son esenciales para el crecimiento y la reproducción de algunas especies de animales, plantas y microorganismos, por lo tanto, se asume que pequeñas cantidades pueden ser esenciales para los seres humanos (USPHS, 1997; Alloway, 1990). Desde hace 3 500 años, el níquel ha sido utilizado por el hombre en

aleaciones metálicas para conferirle mayor maleabilidad y ductibilidad; es ampliamente utilizado como óxido de níquel-zinc para estabilizar la solución ácida del plomo en las baterías y recientemente se ha utilizado en la producción de fertilizantes de fosfato confines agrícolas lo que debe considerarse, partiendo del hecho de que los ríos son una importante fuente de níquel hacia los mares y océanos (Moore y Ramammorthy, 1984).

Los valores de níquel total se señalan en la figura 17, éstos fluctuaron entre 4,9 $\mu\text{g/l}$ y 33,05 $\mu\text{g/l}$ (0,175 y 1,180 $\mu\text{mol/l}$) en las estaciones 13 y 7, respectivamente, con promedio de 11,49 $\mu\text{g/l}$ (0,410 $\mu\text{mol/l}$) para el período de lluvia (Figura 17a). En el periodo de sequía variaron entre 0,25 $\mu\text{g/l}$ (Estación 17) hasta 11,55 $\mu\text{g/l}$ (Estaciones 2 y 9) (0,009 y 0,413 $\mu\text{mol/l}$); con promedio de 3,84 $\mu\text{g/l}$ (0,137 $\mu\text{mol/l}$) (Figura 17b), en este periodo se localizaron las mayores concentraciones hacia la zona del Aliviadero del Río Manzanares. En cuanto al periodo de transición (Figura 17c), los valores oscilaron entre no detectables hasta un máximo de 21,2 $\mu\text{g/l}$ (0 y 0,757 $\mu\text{mol/l}$) en la estación 2 con promedio de 4,15 $\mu\text{g/l}$ (0,148 y $\mu\text{mol/l}$).

El análisis estadístico para la concentración total de níquel, señala la existencia de diferencias significativa (F: 20,21; p: 0,000) (F: 2,46; p: 0,0064) tanto espaciales como temporales, respectivamente. La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos por época de muestreo, con los menores valores en el periodo seco y los mayores en el periodo de transición. Espacialmente se muestra un solo grupo homogéneo con el menor valor en la estación 13 (bordones intermedio) y el máximo valor estación 7.

Las concentraciones totales de Ni de hasta (5,87 $\mu\text{g/l}$) en el material en

suspensión de las aguas superficiales del río Manzanares y su pluma reportadas por León (1994) fueron mas bajas respecto a las obtenidas en este estudio (33,05 µg/l). Pero Márquez (1997) halló un valor de 304,91 µg/l, en cambio, Martínez (1999) observó un valor de Ni en el río y su pluma de 95,00 µg/l, demostrando que las concentraciones en la zona de mezcla dependen de las remociones que pueden ser debidas a la coprecipitación del Ni con los oxihidróxidos de Fe y Mn coloidales que se forman.

Zhang (1995) indicó que el Ni manifiesta remoción desde el particulado, desorción desde la fase sólida en suspensión y desde los sedimentos del fondo, debido a los procesos geoquímicos. Concentraciones más elevadas de Ni que en las encontradas en este estudio fueron reportadas por: Martínez (1999) de 165,03 µg/l y Márquez *et al.* (2000) de 41,67 µg/l en la cuenca baja del río Manzanares.

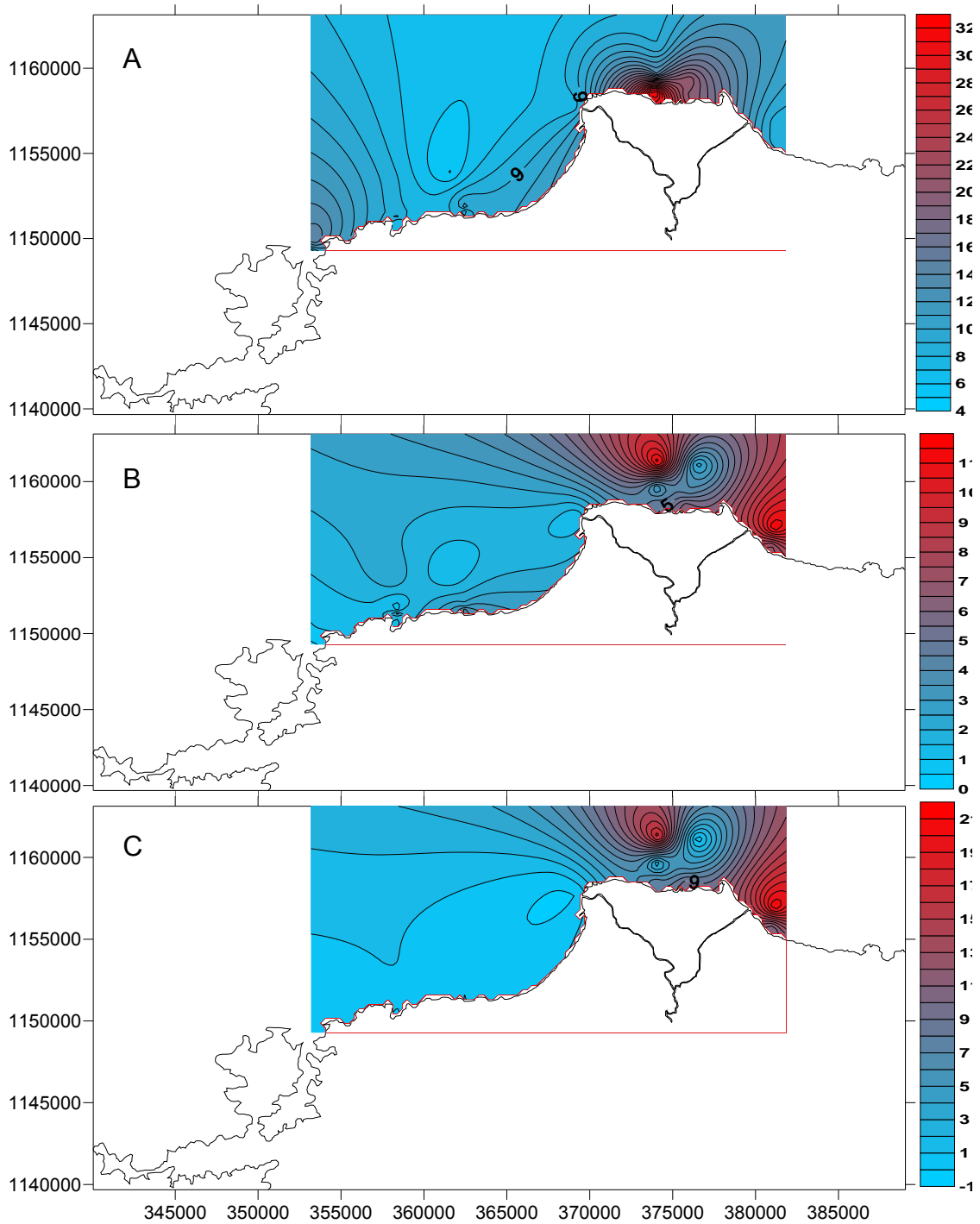


Figura17. Distribución espacial de níquel total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino-costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición.

El fraccionamiento del níquel se muestra en la figura 18, esta señala que, para el período de lluvia (Figura 18a) los valores para la fracción I varían de 0,9 (Estación 10) a 15,3 $\mu\text{g/l}$ (Estación 5), con un valor promedio de 4,67 $\mu\text{g/l}$, representando el 40,64% del níquel total; en la fracción II, el promedio registrado fue de 6,83 $\mu\text{g/l}$, con valores de 3,8 $\mu\text{g/l}$ (Estación 13) a 28,1 $\mu\text{g/l}$ (Estación 7), representando el 59,44% del níquel total.

Para el período de sequía (Figura 18b) la fracción I presentó un valor promedio de 1,87 $\mu\text{g/l}$ equivalente al 48,70% del níquel total, con valores comprendidos entre no detectado y 9,05 $\mu\text{g/l}$. La fracción II registró un valor promedio de 1,97 $\mu\text{g/l}$, con valores desde 0,15 $\mu\text{g/l}$ hasta 4,2 $\mu\text{g/l}$ estación 2, equivalente al 51,30% del níquel total. Esto muestra una mayor concentración de níquel en la fase residual, seguida por la fracción asociada a los carbonatos y óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso.

En la etapa de transición (Figura 18c) la fracción I presento valores que van desde no detectables hasta 14,7 $\mu\text{g/l}$ en la estación 2; con promedio de 3,74 $\mu\text{g/l}$, equivalente al 90,12% del níquel total. La fracción II registro un promedio de 0,41 $\mu\text{g/l}$ que van desde valores no detectables en la mayoría de las estaciones hasta un máximo de 6,5 $\mu\text{g/l}$ en la estación 2 representando el 9,88% del níquel total. Es de hacer notar que en este periodo el níquel estuvo asociado mayoritariamente a la fracción biodisponible indicando que proviene de aportes exógenos que llegan a la zona marino-costera.

El análisis estadístico para la fracción uno (F1) de níquel, señala la existencia de diferencias significativa (F: 8,89; p: 0,0002) (F: 2,38; p: 0,0012) tanto espaciales como temporales, respectivamente. La prueba *a posteriori*

SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos por época de muestreo, con los menores valores en el periodo seco y los mayores en el periodo de lluvia. Espacialmente se presentan tres grupos homogéneos con los menores registros en las estaciones 10, 12, 13,21 y 22; y los máximos en la estación 4, con el resto de las estaciones agrupadas en un grupo con valores intermedios entre los registrados en las dos estaciones mencionadas. Para la fracción dos (F2) de níquel, indicó diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas para un 95% de confianza (F: 25,42; p: 0,000). La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con los menores valores en el periodo transición y el máximo durante el periodo de lluvia.

Las concentraciones de la fracción biodisponible fueron mínimas durante el período de sequía, solo fue detectado en algunas estaciones correspondientes a las que se encuentra hacia la zona del aliviadero del Manzanares (1,2,3,4,5,7,9) producto, quizás, de la utilización de fertilizantes agrícolas que llegan hasta el área a través de las escorrentías y vertidos puntuales que existen en la cuenca alta y media, los cuales, en su recorrido, arrastran consigo las aguas de desechos de las zonas agrícolas cercanas a ella.

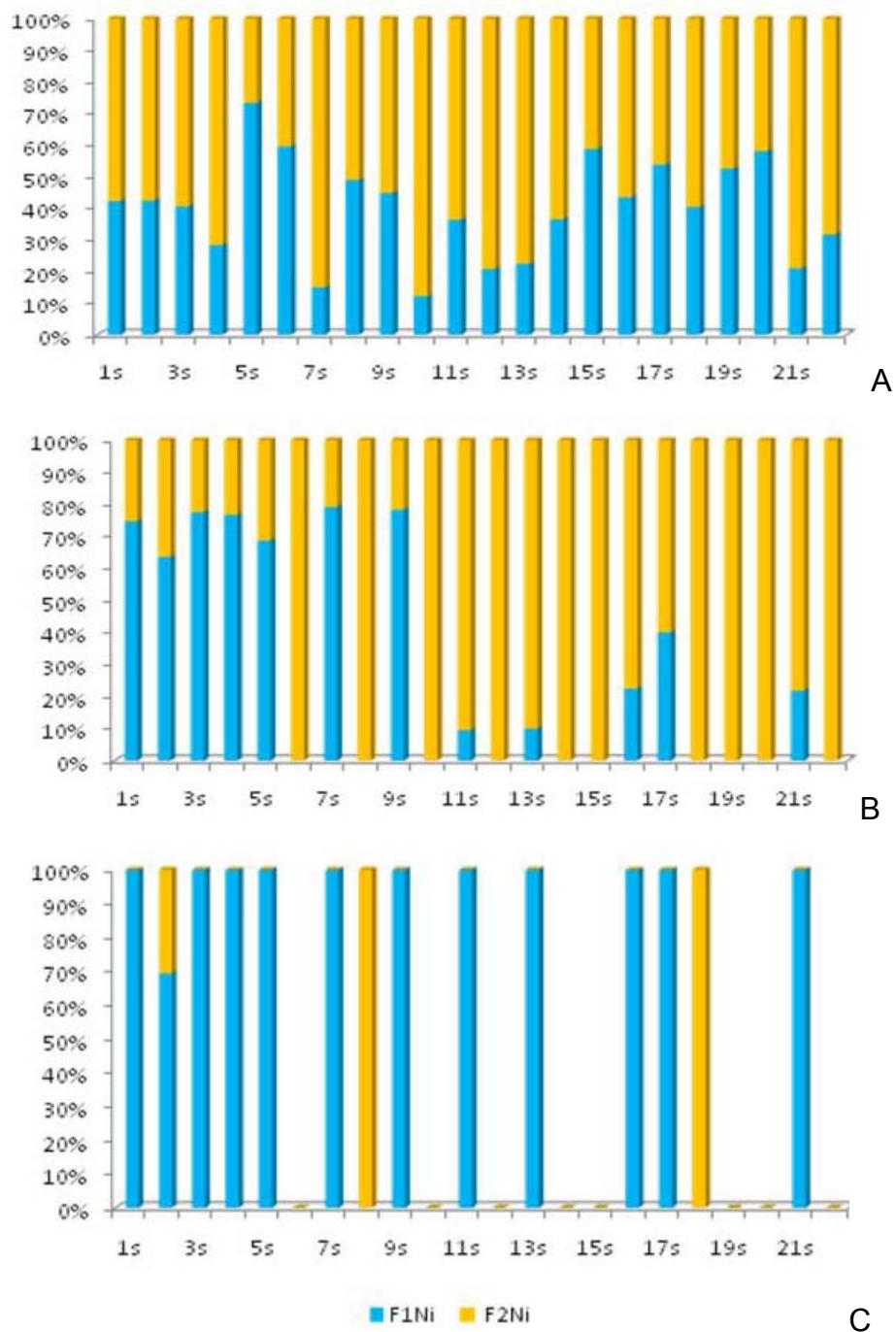


Figura18. Fraccionamiento del Níquel ($\mu\text{g/l}$) en las aguas superficiales de la zona marino-costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición.

Esto fue señalado por Martínez (2002) en el golfo de Cariaco. A pesar de estar asociado mayoritariamente con la fracción residual, en la época de lluvia se encontró que existe en todas las estaciones en la fracción biodisponible mostrando así un comportamiento homogéneo en toda la zona de estudio y presentando las mismas causas que en época seca. No es de extrañar que este metal esté relacionado con la fracción residual pues es un elemento ampliamente distribuido en la corteza terrestre, predominante en las rocas y el suelo, y es fácilmente removido por las aguas superficiales (Prego *et al.*, 1999).

6.7. Plomo

El plomo es usado en la elaboración de tuberías, materiales explosivos, materiales de construcción, soldaduras, pinturas y municiones. Más recientemente, se ha empleado en la confección de baterías, líquidos anticorrosivos, pinturas decorativas y como aditivo de la gasolina (Moore y Ramammorthy, 1984). Este elemento no desempeña funciones en el metabolismo de los seres vivos y en bajas concentraciones causa efectos adversos en los organismos acuáticos. El Pb tiene un rol importante en los estudios de contaminación debido a su alta toxicidad en humanos, en quienes puede llegar a causar desórdenes metabólicos y neuropsicológicos (Sadiq, 1992).

Las actividades humanas son la fuente principal de la contaminación por plomo, la combustión del petróleo y de la gasolina constituye un 5% de todas las emisiones antropogénicas y es el principal componente del ciclo global de plomo (Sadiq, 1992; Fermín, 2002).

Para el periodo de lluvia (Figura 19a), los valores detectados fluctuaron entre 10,25 $\mu\text{g/l}$ (0,125 $\mu\text{mol/l}$) estación 13 y 45,65 $\mu\text{g/l}$ (0,557 $\mu\text{mol/l}$) estación 5, con un promedio de 30,59 $\mu\text{g/l}$; es de notar que en esta época de lluvia en las todas las estaciones se encontraron plomo y en concentraciones elevadas.

La figura 19b muestra la distribución de plomo en la zona marino-costera de Cumaná para el período de sequía. Durante este periodo las concentraciones detectadas variaron entre no detectadas hasta un máximo de 5,00 $\mu\text{g/l}$ (0,061 $\mu\text{mol/l}$), media de 1,18 $\mu\text{g/l}$. Las más altas concentraciones se encontraron hacia los lados del aliviadero del Manzanares. En cuanto al periodo de transición figura 19c la concentración de plomo total se comportó de manera similar que en los meses de lluvia observándose plomo en todas las estaciones y en forma elevada, siendo su valor máximo de 39 $\mu\text{g/l}$ (0,476 $\mu\text{mol/l}$) y su mínimo de 19,1 $\mu\text{g/l}$ (0,233 $\mu\text{mol/l}$) con una media de 26,17 $\mu\text{g/l}$.

El análisis estadístico para la concentración total de plomo, indicó diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas para un 95% de confianza (F: 71,33; p: 0,0000). La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con el menor valor en el periodo de sequía; y los máximos durante el periodo lluvioso y de transición.

Las mayores concentraciones se incrementaron con el periodo de lluvia lo que sugiere que este metal está siendo introducido por el drenaje del río y depositada en el material en suspensión producto de las actividades antropogénicas e industriales, tales como la combustión de la gasolina

utilizada por las embarcaciones que transitan por la zona y por la presencia de la bomba de gasolina en su desembocadura, que genera especies como di, tri, y tetra alquil y tetra metil de Pb sean los responsables como lo señalan en sus investigaciones Landing y Lewis (1992) y Sadiq (1992), quienes indican que el plomo está asociado en adsorción con los óxidos de Fe y a la fracción fina del material suspendido.

El valor de plomo total localizado en este estudio 45,65 $\mu\text{g/l}$ es comparable al encontrado en el río Manzanares y Pluma de 50,00 $\mu\text{g/l}$ (Castellar, 2006) y superior al reportado por Márquez (1997) y Martínez (1999) para el mismo ecosistema de 24,86 y 35,22 $\mu\text{g/l}$, respectivamente, señalando este último que la biodisponibilidad de este metal es una consecuencia directa de las actividades antropogénicas realizadas en esta zona. También en las aguas intersticial de la Bahía de Cádiz (España) se encontraron valores de plomo de hasta 11,00 $\mu\text{g/l}$ (Ponce *et al.* 2000), se puede decir, que estos valores fueron inferiores a los encontrados en este estudio. Sin embargo, Rosas (2001) en las aguas superficiales de la cuenca del río Llobregat (España) reportó valores máximos de 22,80 y 65,00 $\mu\text{g/l}$, superiores a los hallados en la zona marino costera de Cumaná y en el río Manzanares.

El fraccionamiento de plomo para el periodo de lluvia (Figura 20a), la fracción biodisponible registró valores comprendidos entre 3,9 $\mu\text{g/l}$ y 27,6 $\mu\text{g/l}$, promedio de 16,17 $\mu\text{g/l}$, que significa 52,86% de la concentración total de plomo. En la fracción residual, los valores oscilaron entre 5,25 y 28,9 $\mu\text{g/l}$, promedio de 14,42 $\mu\text{g/l}$, que comprende 47,14% del plomo total. Para la época de sequía (Figura 20b) indica que para la fracción biodisponible el promedio registrado fue de 0,47 $\mu\text{g/l}$, representando 39,83% del total, con un

valor mínimo de no detectable y un máximo de 2,3 µg/l. La fracción residual presentó un promedio de 0,70 µg/l, que equivale al 59,32% de plomo total, con un valor mínimo de no detectable y un máximo de 5,00 µg/l. En el periodo de transición (Figura 20c) los valores se encontraron entre 19,1 y 39,00 µg/l para la fracción biodisponible con una media de 28,81 µg/l, lo que equivale al 100% del plomo total. Para la fracción residual no se encontró la presencia de este metal en ninguna de las estaciones estudiadas.

El análisis estadístico para la fracción uno (F1) de plomo, indicó diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas para un 95% de confianza (F: 140,49; p: 0,000). La prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con los menores valores en los periodos de sequía y transición y el máximo durante el periodo de lluvioso. Para la fracción dos (F2) de plomo, también indicó diferencias significativas entre las tres épocas muestreadas para un 95% de confianza (F: 92,20; p: 0,000), la prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con los menores valores en los periodos de transición y luego sequía; y el máximo durante el periodo de lluvioso.

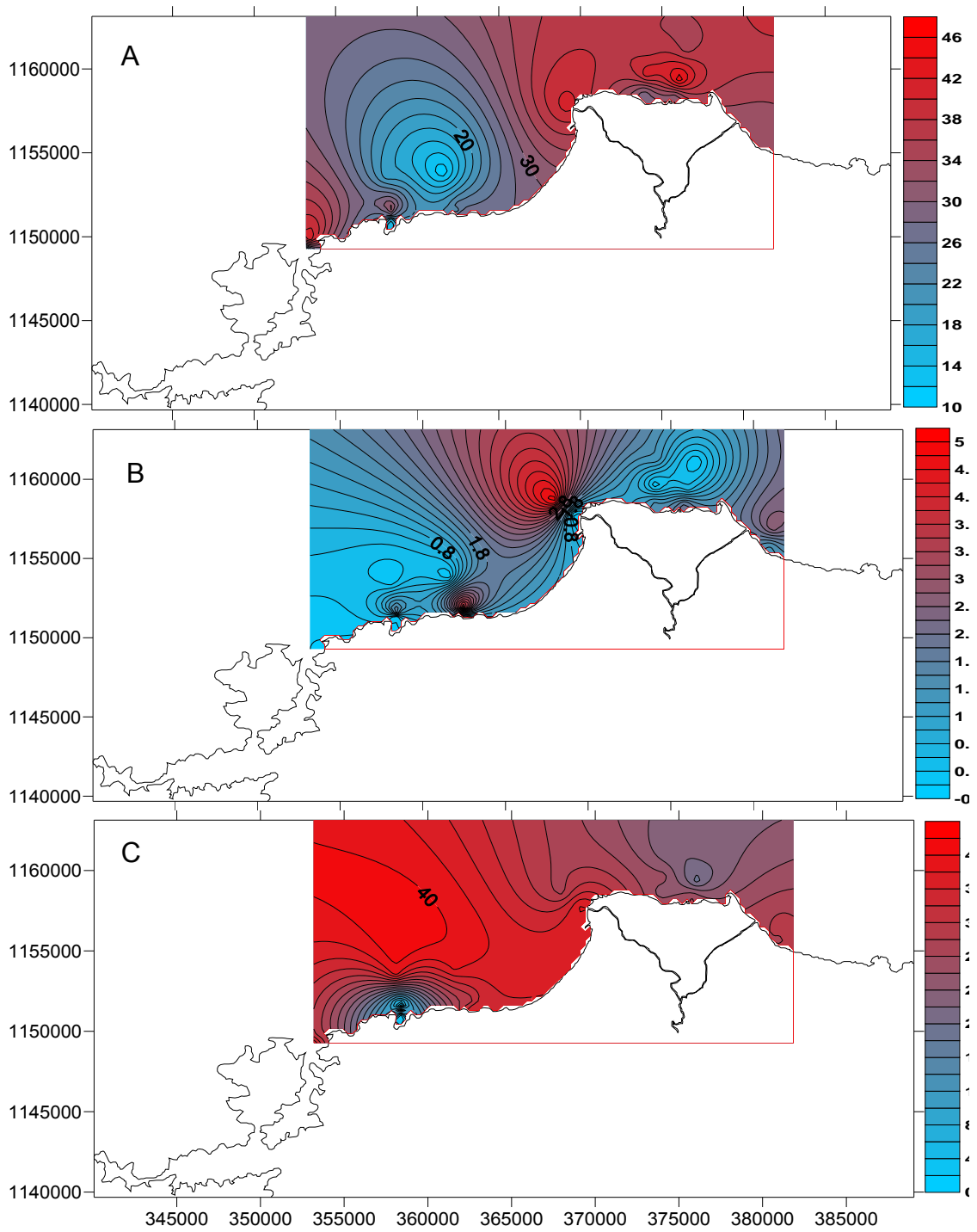


Figura19. Distribución espacial de plomo total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino-costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición.

Estos resultados indican que en esta área en época de sequía existe una asociación del plomo con la fracción residual y pueden atribuirse a la remoción que se presenta, debido a los cambios de pH y temperatura, así como a la relación directa que puede existir entre la presencia del plomo y el contenido salino del agua. Este fenómeno parece apoyarse en la facilidad que presenta este elemento para remobilizarse desde los sedimentos a la columna de agua cuando el agua se hace más salina, formando complejos con Cl directamente (Pb-Cl) para luego formar parte de los minerales (Ball, 1985; Navarro *et al.*, 1998).

En época de lluvia se asocia a la fracción biodisponible, que comprende intercambiable, carbonatos y oxihidróxidos de hierro y manganeso, lo que indica que existe un claro aporte antropogénico de plomo hacia la zona marino-costera de Cumaná, el cual podría estar vinculado a la emisión de gases provenientes del tránsito de vehículos por las carreteras que bordean la costa, así como también al uso de pinturas, materiales de construcción y otros enseres que contengan plomo en su fabricación, sin olvidar la intensa actividad pesquera que se ejerce en el ecosistema, mediante la utilización de embarcaciones con motores fuera de borda.

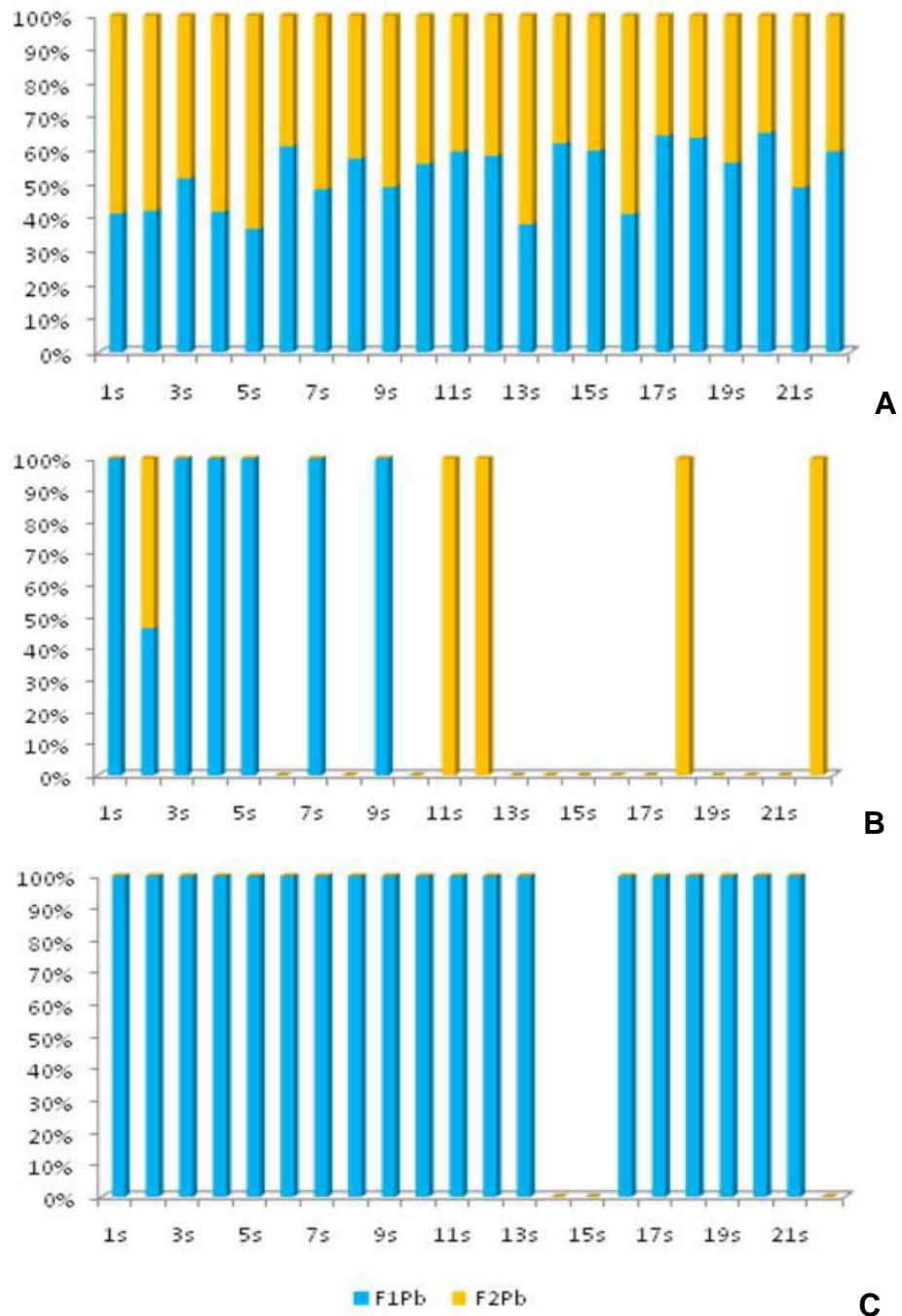


Figura 20. Fraccionamiento del plomo ($\mu\text{g/l}$) en las aguas superficiales de la zona marino-costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición.

Por ser un elemento considerado como un contaminante altamente tóxico, que acarrea graves consecuencias a los humanos, se hace necesario el monitoreo constante de este metal. Estos volúmenes altos de plomo también pueden ser producto del lavado de las carreteras por el escurrimiento bajo los períodos lluviosos (Gjessing *et al.*, 1984), ya que en esta zona transitan gran cantidad de vehículos. Velásquez (2005) señaló que la mayor cantidad de plomo estaba asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn, posiblemente por la carga eléctrica que atrae al metal. Sin embargo, Landaeta (2002) reportó el mayor porcentaje de plomo asociado a la fracción residual en sedimentos de la región marino-costera de Cumaná.

6.8. Zinc

El zinc se consigue en el ambiente en su estado de oxidación (II), ya sea como el ion libre (hidratado) formando complejos y compuestos disueltos e insolubles (USPHS, 1997). En el suelo, permanece fuertemente adsorbido y en el ambiente acuático se asocia principalmente con materia en suspensión, antes de acumularse en el sedimento (Alloway, 1990; Bryan y Langston, 1992; USPHS, 1997). Sin embargo, la re-solubilización a una fase acuosa, donde es más biodisponible es posible bajo ciertas condiciones fisicoquímicas, entre ellas: la presencia de aniones solubles, la ausencia de materia orgánica, arcilla, óxidos hidratados de hierro y manganeso, a bajo pH y a elevada salinidad. El zinc en su forma soluble (sulfato o cloruro, presente en la ceniza de incineración o colas de minería) es mucho más apto para migrar a través del ambiente de lo que es mientras se encuentra asociado con materia orgánica o presente como precipitado insoluble, como en los desechos cloacales (USPHS, 1997).

El zinc es un metal contaminante muy común en los sedimentos, la principal fuente de este metal a la zona costera la constituyen las actividades antropogénicas. Este metal llega a la región marina por los efluentes de las descargas domésticas y por deposición atmosférica. Así, las elevadas acumulaciones de Zn por procesos de bioacumulación decrecen al entrar en la cadena alimenticia (Bishop, 1983).

El zinc posee una amplia aplicación en la industria química y metalúrgica. Algunas aleaciones de zinc con aluminio se han venido utilizando recientemente en las industrias de automóviles y en la construcción por su alta resistencia a la corrosión. Mientras que los óxidos de zinc son utilizados en la fabricación de pinturas, productos agrícolas y en las impresiones litográficas (Moore y Ramammorthy, 1984).

Las concentraciones de zinc total (Figura 21a) obtenidas en el periodo de lluvia estuvieron entre 343,1 $\mu\text{g/l}$ (Estación 2) y 6,45 $\mu\text{g/l}$ (Estación 19) (11,437– 0,215 $\mu\text{mol/l}$) con un promedio de 33,17 $\mu\text{g/l}$ (1,106 $\mu\text{mol/l}$). En el periodo de sequía (Figura 21b) las concentraciones estuvieron entre 64,45 $\mu\text{g/l}$ y 6,05 $\mu\text{g/l}$ (2,148 a 0,202 $\mu\text{mol/l}$) con una media de 26,77 $\mu\text{g/l}$ (0,892 $\mu\text{mol/l}$). En el periodo de transición (Figura 21c) los valores estuvieron comprendidos entre 173,88 $\mu\text{g/l}$ en la estación 2 hasta 6,33 $\mu\text{g/l}$ promedio de 22,73 $\mu\text{g/l}$.

El análisis estadístico para la concentración total de zinc, indicó diferencias significativas entre las estaciones muestreadas para un 95% de confianza ($F: 2,76; p: 0,0025$), la prueba *a posteriori* SNK, señala la presencia de dos grupos homogéneos, con el máximo valor en la estación 2 (aliviadero del manzanares) y el resto de los valores agrupados en un grupo

con valores intermedios antes del mencionado.

Castellar (2006) en la cuenca baja y pluma del río Manzanares reportó un valor de 287,50 $\mu\text{g/l}$; Márquez *et al.* (2000) en una zona estuarina de Venezuela encontró un valor de 0,56 $\mu\text{mol/l}$ y 2,14 $\mu\text{mol/l}$ para el periodo seco y lluvioso respectivamente.

Las concentraciones de Zn encontradas en aguas superficiales de la zona marino-costera adyacente a la ciudad de Cumaná, indican una degradación de la calidad de las aguas, resultando superiores a los valores establecidos según las leyes venezolanas. Para la fracción II o residual el mínimo registrado fue de 4,6 $\mu\text{g/l}$ y máximo de 25,35 $\mu\text{g/l}$, promedio de 11,95 $\mu\text{g/l}$ y esto corresponde al 44,68% de fracción residual contenida en el Zn total. En el periodo de transición (Figura 22c), la fracción I registró un valor mínimo de 0,1 $\mu\text{g/l}$ y un máximo de 14,7 $\mu\text{g/l}$, promedio de 5,50 $\mu\text{g/l}$, lo que corresponde a un 24,20 % para la fracción biodisponible. Para la fracción II o residual el mínimo registrado fue de 4,45 $\mu\text{g/l}$ y máximo de 168,78 $\mu\text{g/l}$, promedio de 17,22 $\mu\text{g/l}$ y esto corresponde al 75,76% de fracción residual contenida en el Zn total.

El análisis estadístico para la fracción uno (F1) y dos (F2) de zinc, indicó que no existe diferencias significativas entre las tres épocas y las estaciones muestreadas durante el periodo de estudio.

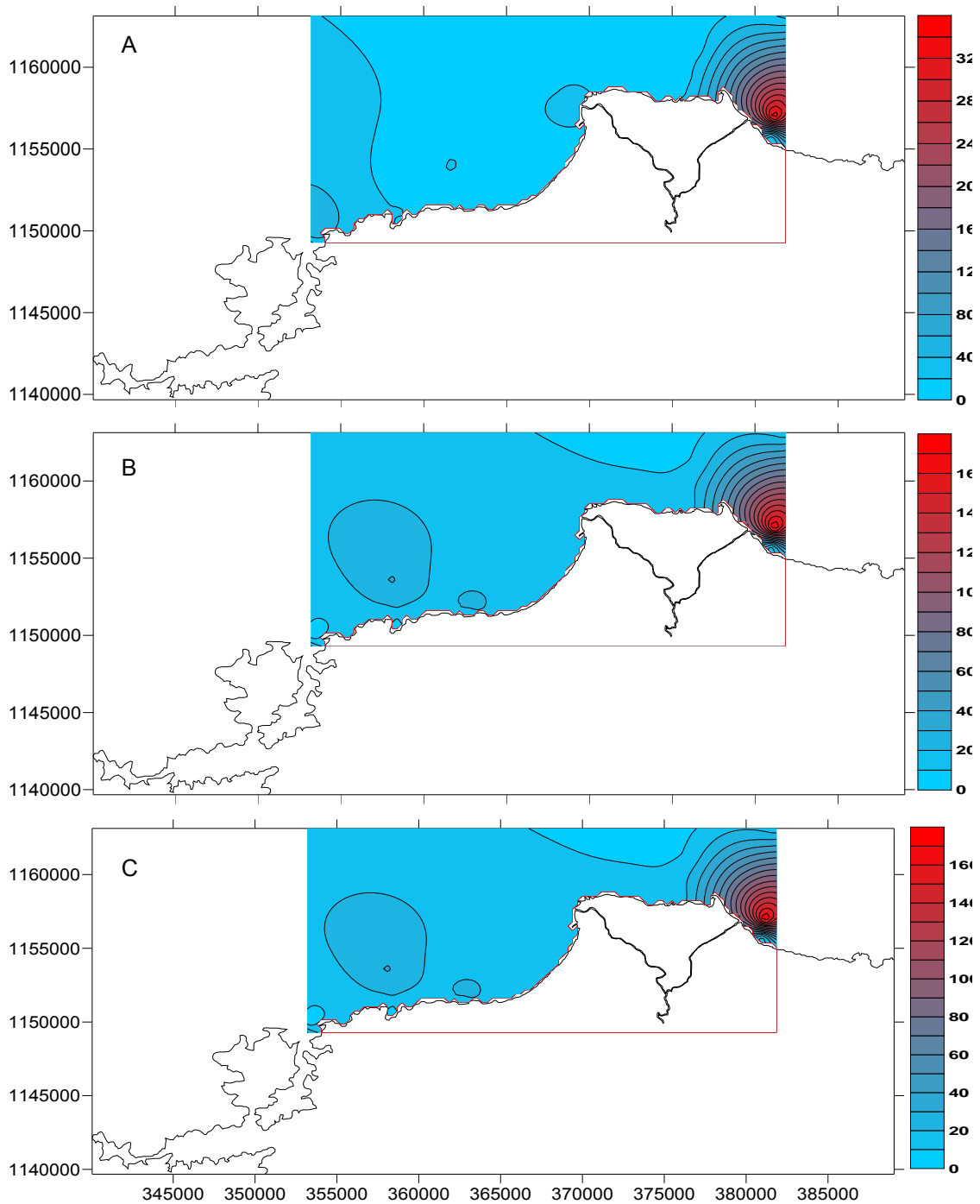


Figura 21. Distribución espacial de Zinc total ($\mu\text{g/l}$) en la zona marino-costera de Cumaná en periodo de A) lluvia, B) sequia y C) transición.

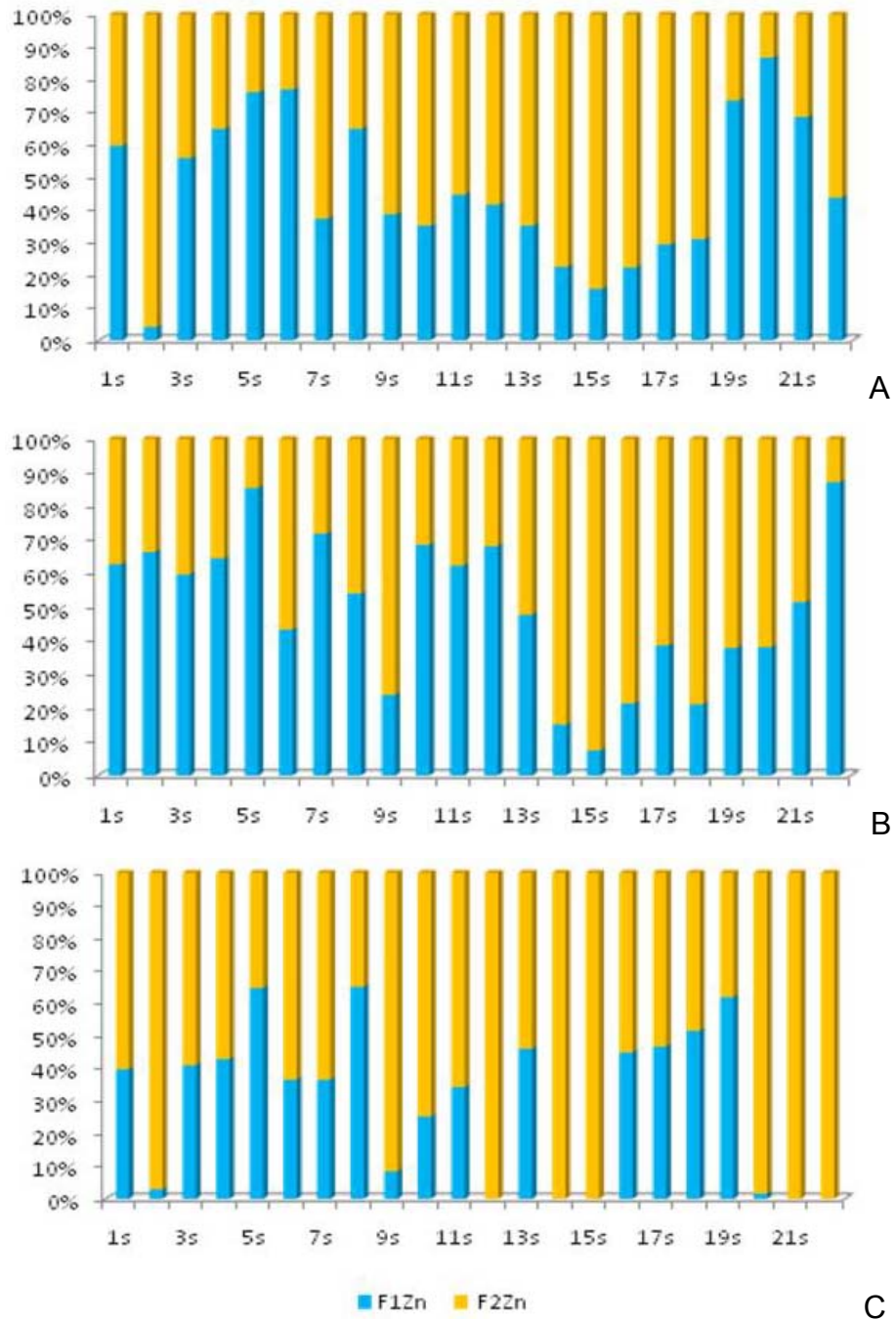


Figura 22. Fraccionamiento de zinc en las aguas superficiales de la zona marino- costera de Cumaná en periodo de A)lluvia, B)sequía y C)transición.

Para el mes de marzo, es evidente la mayor biodisponibilidad de zinc y en menor concentración se observa zinc en todas las estaciones en la fracción residual; lo cual podría indicar la existencia de alguna fuente antropogénica de este metal en la zona, a un mayor tiempo de residencia de las aguas y a otros factores naturales como meteorización, diagénesis, desorción e intercambio iónico, entre otros (Salomons y Förstner, 1984; Lo *et al.* 1992). Aunque no podría considerarse que exista una contaminación por zinc en la misma. Este comportamiento lo exhibió el cromo y el hierro. A pesar que durante todos los muestreos tiene un comportamiento homogéneo en las estaciones, se encontraron concentraciones superiores de zinc en las estaciones 1, 2, 4, 5, 20 y 21. Es notable que la biodisponibilidad de este elemento en esta región a los organismos marinos incluso a la población humana que habita en sus márgenes organismos marinos incluso a la población humana que habita en sus márgenes (Martínez, 2001; Landaeta, 2002).

Lo antes descrito demuestra que el zinc encontrado está mayormente asociado a la fracción residual indicando este comportamiento que la mayor proporción de Zn existente en la zona costera de Cumaná es de origen litogénico. Según Chester y Messina-Hanna (1970), el zinc presente en ecosistemas naturales tiene origen litogénico al igual que los elementos hierro y manganeso.

7. Principales Correlaciones

La correlación lineal de Pearson entre los metales pesados y otros parámetros importantes es, con frecuencia, utilizados para indicar el origen de dichos elementos y el nivel de asociación existente entre ellos (Windom *et*

al., 1991). En el estudio de la matriz de correlación se ha considerado el contenido total de los metales con las demás variables analizadas (temperatura, pH, oxígeno, materia en suspensión y materia orgánica total) para los periodos de lluvia, sequía y transición (Tabla 3).

La materia orgánica presentó correlación significativa con tres de los siete metales trazas analizados (Cd, Cu, Pb); y con las variables oxígeno y temperatura, siendo esto la tendencia esperada. El resto de los demás metales no presentaron correlación significativa con la materia orgánica para ningún muestreo. Este no es el comportamiento esperado, ya que la materia orgánica es considerada un buen recolector metálico. Esto indica, entonces, que los metales asociados a la fracción residual son de origen litogénico y no dependen del contenido de materia orgánica en la zona (Wasserman *et al.*, 1998)

Para la época de lluvia y sequía los metales que muestran coeficientes de correlación positiva y significativa son los pares Cd-Cu, Cr-Ni, Cr-Pb, Fe-Mn, Fe-Pb, Fe-Zn, Mn-Pb, Ni-Pb. Los pares Cd-Fe, Cd-Mn, Cd-Zn, Cr-Cu, Cr-Fe, Mn-Cr, Cr-Zn, Fe-Ni, Mn-Ni, Mn-Zn, Ni-Zn y Pb-Zn no muestran correlaciones significativas. Las correlaciones altamente significativas entre los elementos indican que tienen un origen común y, por lo tanto, proceden de una misma fuente de contaminación y geoquímicamente son similares (Rosas, 2001). Así mismo se presentaron correlaciones con pendientes negativas con el Cd-Cr, Cd-Ni, Cd-Pb, lo que indica la fuente distinta de ambos metales en cuanto a sus vías de ingreso y orígenes y que la presencia de uno, indica la ausencia del otro.

El material en suspensión no mostró diferencias significativas con

ninguno de los metales analizados ni con los parámetros estudiados. Se puede observar correlación lineal con la materia orgánica, pH, temperatura y cromo.

Los pares de metales trazas Fe-Mn, Fe-Pb, y Fe-Zn; para los tres periodos mostraron correlación significativa en las aguas superficiales de la zona costera indicando la asociación con los oxihidróxidos de Fe y Mn o sulfuro férrico (dependiendo de las condiciones redox) que atraen una parte sustancial de elementos (Santos *et al.*, 2005). La correlación de los metales con el hierro debe ser el comportamiento esperado en condiciones naturales, ya que el hierro es un elemento definitorio de las características de los sedimentos, razón por la cual la relación del hierro con cualquier otro metal formará una tendencia lineal (Rubio *et al.*, 1995).

Morse *et al.* (1993) y Rubio *et al.* (2001) afirman que la concentración de metales trazas y su correlación con otros parámetros en diferentes ecosistemas costeros exhiben un amplio rango que es reflejo de las condiciones locales, determinado principalmente por los aportes o proceso de remoción que se presentan en cada zona.

CONCLUSIONES

La materia en suspensión y la materia orgánica de las aguas superficiales de la zona marino-costera de Cumaná presentaron las mayores concentraciones en el período de lluvia.

En los meses de mínima surgencia (septiembre-diciembre) existen condiciones de altas temperaturas y alto contenido de oxígeno disuelto, lo cual se debe, según varios autores como Okuda et al (ya citado) a convergencia de las aguas superficiales.

La abundancia de los metales totales en la zona es: Fe > Zn > Pb > Cr > Mn > Cu > Ni > Cd, para el mes de lluvia; Fe > Zn > Cr > Mn > Cu > Ni > Cd > Pb; para el periodo de transición Fe > Pb > Zn > Mn > Cr > Cd > Ni > Cu y para el período de sequía Fe > Zn > Cr > Mn > Cu > Ni > Cd > Pb.

La fracción biodisponible se presentó en el siguiente orden para la época de mayor pluviosidad: Mn > Fe > Cd > Pb > Ni > Cr > Zn > Cu; y para el período de sequía: Mn > Fe > Cr > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd. Esta fracción constituye un riesgo para los organismos acuáticos de toda la región costera frente a la ciudad de Cumaná, así como para los pobladores de la región que aprovechan sus recursos pesqueros.

BIBLIOGRAFÍA

- Allen, T.; Jiménez, M.; Márquez, B. y Y. Figueroa. 2007. Ictiofauna de tres praderas de *Thalassia testudinum* de la costa norte del Golfo de Santa Fe, Estado Sucre, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanog. Venezuela*, 46 (1): 67-78.
- Alongi, D.; S. Boyle; F. Tirendi y C. Payn. 1996. Composition and behaviour of trace metals in post-oxic sediments of the Gulf of Papua, Papua New Guinea. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 42: 197-211.
- Balls, P.; Hull, S.; Miller, B.; Pirie, J. y W. Proctor. 1997. Trace metals in Scottish estuarine and coastal sediment. *Mar. Pollut. Bull.* 34(1): 42-50.
- Castellar, F. 2006. Fraccionamiento geoquímico de metales pesados en el material en suspensión de la cuenca baja y pluma del río Manzanares, Edo. Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Caçador, I.; Vale, C. y Catarino, F. 1996. Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr, and Ni in sediments between roots of the Tagus Estuary Salt Marshes, Portugal. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 42: 393-403.
- Cosma, B., Frache, R., Baffi, F. y Dadone, A. 1982: Trace metals in sediments from Ligurian Coast. Italy. *Mar. Pollut. Bull.*, 43: 127-132.
- Daskalakis, K y T. Connors. 1995. Distribution of chemical concentration in US Coastal and estuarine sediment. *Mar. Environment. Res.*, 40(4): 381-398.
- De la Lanza, G. 1980. Materia orgánica en una laguna costera de Sinaloa, México (1): Cuantificación total. *Bol. Inst. Oceanogr. S. Paulo*, 29 (2):217-222.
- Everaarts, J. y J. Nieuwenhuize. 1995. Heavy metals in surface sediment and epibenthic macroinvertebrates from the coastal zone and slope of Kenya. *Mar. Pollut. Bull.*, 31 (4-12): 281-289.
- Fermín, I. 2002. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales de la Laguna de Unare, Edo. Anzoátegui, Venezuela. Trabajo de postgrado (M.Sc. Ciencias Marinas mención Oceanografía Química). Departamento de Oceanografía, Universidad de Oriente, Cumaná.

- Figueroa, Y. 1991. Presencia del genero *Vibrio* en aguas y sedimentos marinos de Cumaná y áreas adyacentes. Trabajo de postgrado. Departamento de Oceanografía, Universidad de Oriente, Cumaná.
- García, A. 1976. Distribución y variación mensual de los elementos nutritivos y clorofila "a" en el Golfo de Santa Fe y áreas adyacentes. Trab. Asc. Prof. Agregado, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 38 pp.
- Greenber, A. 1992. Standart methods for the examination of water and wastewater. APHA-AHWA. USA.
- Henrichs, S. 1992. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. *Mar. Chem.*, 39 (1-3): 119-149
- Izquierdo, C.; J. Usero y I. Gracia. 1997. Speciation of heavy metals in sediments from Salt Marshes on the Southern Atlantic coast of Spain. *Mar. Pollut. Bull.*, 34 (2): 123- 128.
- Korfali, S. y Davies, B. 2003. A comparison of metals in sediments and water in the river Nahr-Ibrahim, Lebanon: 1996 and 1999. *Environmental Geochemistry and Health*, 25: 41- 50.
- Landaeta, R. 2002. Especiación de metales en sedimentos superficiales de la región marino-costera frente a la ciudad de Cumaná, Edo. Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- León, I. 1994. Distribución y comportamiento de los metales pesados (Fe, Mn, Ni, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn) en la cuenca baja y pluma del río Manzanares, Cumaná-Venezuela, durante el período comprendido entre marzo y noviembre de 1994. Trabajo de Grado (M.Sc. Ciencias Marinas-Oceanografía Química). Departamento de Oceanografía, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- Lewis, B. y Landing, W. 1992. The investigation of dissolved and suspended-particulate trace metal fractionation in the Black sea. *Mar. Chem.*, 40: 105-141.
- López, F. 2002. Determinación del contenido de metales en los sedimentos superficiales de la laguna de Píritu, Estado Anzoátegui, Venezuela. Trabajo de postgrado (M.Sc. Ciencias Marinas mención Oceanografía Química). Departamento de Oceanografía, Universidad de Oriente, Cumaná.

- Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales y Renovables (M.A.R.N.R.). 1995. Rumbo a una nueva gestión ambiental. Marco legal: 169
- Márquez, A. 1997. Comportamiento y distribución de algunos metales pesados en fracciones disueltas y particuladas en aguas superficiales del Río Manzanares, Estado Sucre, Venezuela. Trabajo de Pregrado.
- Márquez, B. & M. Jiménez. 2002. Moluscos asociados a las raíces sumergidas del mangle rojo *Rhizophora mangle* (L.), en el golfo de Santa Fe, estado Sucre, Venezuela. *Rev. Biol. Trop* v.50 (3 y 4): 1101-1112.
- Martínez, G. 1999. Especiación de metales pesados para la cuenca baja y pluma del Río Manzanares, Estado Sucre, Venezuela. Trabajo de Postgrado Cienc. Mar. Inst. Oceanogra. de Venez. Univ. Oriente, Cumaná. 160pp.
- Martínez, G y Senior, W. 2001. Especiación de metales pesados (Cd, Zn,Cu y Cr) en el material particulado de la pluma del río Manzanares, Venezuela. *Interciencia* ,26 (2): 53-61.
- Márquez, A.; Senior, W. y Martínez, G. 2000. Concentraciones y comportamiento de metales pesados en una zona estuarina de Venezuela. *Interciencia*, 25 (6):284-291.
- Moore, J. y Ramammorthy, S.1984. Heavy metals in natural waters. Springer-Verlag, New York.
- Okuda, T. 1975. Características hidrográficas del golfo de Santa Fe y áreas adyacentes. *Bol. Inst. Oceanog. Venezuela*, 14 (2): 251-268.
- Palanques, A. y Díaz, J. 1994. Anthropogenic heavy metals pollution in the sediment of the Barcelona continental Shelf (Northwestern Mediterranean). *Mar. Enviroment. Res.*, 38:17-31.
- Ramesh, R., V. Subramanian, y Van Grieten, R. 1990. Heavy metals distribution sediments of Krishna river basin, India. *Environ. Geol. Water Sci.*, 15 (3):207-215.
- Rivas, T.; J, Diaz.; L, Troccoli.;L, Charzeddine.;S Subero y A. Márquez. 2007. Variación diaria de algunas variables físico-químicas y de la biomasa del fitoplacton en una playa tropical,Cumaná Estado Sucre, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanog. Venezuela*, 46 (1): 13-21.

- Rosas, H. 2001. Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Trabajo de Grado (Dr. Recursos Naturales y Contaminación). Universidad Politécnica de Manresa, España, 315 pp.
- Roux, L.; Roux, S. y Appriou, P. 1998. Behavior and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. *Mar. Poll. Bull.*, 36 (1): 56-64.
- Rubio, B.; M. Nombela; F. Vilas; I. Alejo; S. García-Gil; E. García-Gil y O. Pazos. 1995. Distribución y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos actuales de la parte interna de la Ría de Pontevedra. *Thalassas*, 11: 35-45.
- Sadiq, M. 1992. Toxic metal chemistry in marine environments. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Salazar, J.; Bonilla, J. y Gamboa, B. 1986. Metales pesados y materia orgánica en los sedimentos superficiales de la laguna Las Marites. *Bol. Inst. Oceanográfico . Venezuela. Univ. Oriente*, 25 (1 y 2): 137-154.
- Salazar, J. 1989. Condiciones hidrogeoquímicas de la región estuarina deltaica del río Orinoco durante el mes de noviembre de 1985. Tesis de Postgrado (M.Sc. Oceanografía Química). Departamento de Oceanografía, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- Senior, W. 1987. Manual de Métodos de análisis de agua de mar. *Inst. Oceanogr. de Venez. Univ. Orient.* 119 p. (mimeogr.).
- Senior, W. 1994. Diagnóstico ambiental del río Manzanares. Informe Técnico. Departamento de Oceanografía. Universidad de Oriente.
- Senior, W. y Godoy, G. 1991. Estudio fisicoquímico del río Manzanares (Cumaná-Venezuela). *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela. Univ. Oriente*, 29 (1 y 2):160-172.
- Sokal, R. y F. Rohlf. 1997. *Biometry: The principles and practice af statistics in biological research.* W.H. Freeman. New York, 850 pp.
- Song, Y. y G. Müller. 1995. Biogeochemical cycling of nutrients and trace metals in anoxic freshwater sediments of the Neckar River, Germany. *Mar. Freswater Res.*46:237-243
- Tom, N. y Y. Wong. 1995. Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in sediments of a mangrove swamp in Hong Kong. *Mar. Pollut.*

Bull., 31 (4-12): 254-261.

USPHS. 1997. Toxicological profile for cadmium on CD-ROM. Agency for toxic substances and disease registry, U.S. Public Health Service.

USPHS. 1997. Toxicological profile for copper on CD-ROM. Agency for toxic substances and disease registry. U.S. Public Health Service

USPHS. 1997. Toxicological profile for chromium on CD-ROM. Agency for toxic substances and disease registry, U.S. Public Health Service.

USPHS. 1997. Toxicological profile for nickel on CD-ROM. Agency for toxic substances and disease registry. U.S. Public Health Service.

USPHS. 1997. Toxicological profile for nickel on CD-ROM. Agency for toxic substances and disease registry. U.S. Public Health Service

Villaescusa-Celaya, J.; E. Gutiérrez y G. Flores. 1997. Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja California, México y California, EUA. *Ciencias Marinas*, 23(1): 43-70.

Windom, H.; Schropp, S.; Calder, F.; Ryan, J.; Smith, R.; Burney, L.; Lewis, F.; y Rawlinston, C. 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the south-eastern of United States. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 314-320

Yeats, P (1993). Input of metals to the North Atlantic from two large Canadian estuaries. *Mar. Chem.*, 43: 201-209.

Zhang, J., Huang, W, Lin S, Liu M, Yu, Q. y Wang, H. 1995. Transport of particulate heavy metal towards the China Sea: A Preliminary study and comparison. *Mar. Chem.*, 40: 61-178.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	Concentración De Algunos Metales Pesados, Cu, Pb, Cr, Cd, Fe, Zn Y Mn; En Las Aguas Superficiales De La Zona Costera Adyacente A La Ciudad De Cumaná (Modalidad: Investigación)
---------------	---

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Mago P. Yulmaris E.	CVLAC	14.283.175
	e-mail	yulmariselena@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Metales pesados en zonas costeras
Fraccionamiento de metales

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Biología

Resumen (abstract):

Se determinaron las concentraciones de los metales (Cd, Cu, Cr, Mn, Fe, Pb, Zn y Ni) en la materia en suspensión de las aguas superficiales de la zona marino-costera adyacente a la ciudad de Cumaná; además de analizar los parámetros físicos-químicos como la temperatura, oxígeno y pH. Para ello, se realizaron 5 muestreos trimestrales, los cuales se dividieron en tres periodos (lluvia, sequía y transición) en 22 estaciones durante el periodo 2004-2005. Se utilizó el método de espectrofotometría de absorción atómica para determinar las concentraciones de los metales totales. Obteniéndose valores promedio para el período lluvioso de 26,4 °C para la temperatura; 8,15 unidades de pH; 5,77 de oxígeno; 109,65 mg/l de materia en suspensión; 51,49 mg/l de materia orgánica; 10,74 µg/l de cadmio; 13,18 µg/l de cobre; 21,28 µg/l de cromo; 173,58 mg/l de hierro; 23,34 µg/l de manganeso; 11,49 µg/l de níquel; 33,17 µg/l de zinc. Los valores encontrados durante el período de sequía registraron los siguientes promedios: 23,72 °C de temperatura; 8,27 unidades de pH; 67,75 mg/l de materia en suspensión; 33,96 mg/l de materia orgánica; 2,32 µg/l de cadmio; 4,08 µg/l de cobre; 11,78 µg/l de cromo; 164,67 mg/l de hierro; 11,45 µg/l de manganeso; 3,84 µg/l de níquel; 26,77 µg/l de zinc. En cuanto a la época de transición 26,65 °C para la temperatura; 7,52 unidades de pH; 4,96 de oxígeno; 42,55 mg/l de materia en suspensión; 33,77 mg/l de materia orgánica; 7,4 µg/l de cadmio; 3,12 µg/l de cobre; 9,04 µg/l de cromo; 220,03 mg/l de hierro; 22,50 µg/l de manganeso; 4,15 µg/l de níquel; 22,73 µg/l de zinc. Los resultados obtenidos indican que la temperatura presentó un comportamiento relacionado con la época del año, dominados por los períodos de surgencia. En cuanto a la materia orgánica y la materia en suspensión sus concentraciones variaron mucho con las épocas siendo la mayor en la de lluvia. Los metales que se encontraron principalmente en las fracciones intercambiables y asociados a los carbonatos y que por lo tanto están biodisponibles, fueron: cadmio, manganeso, plomo y hierro; estos metales presentaron una alta proporción de origen antrópico mientras que el cobre, cromo, níquel y zinc, mostraron un mayor porcentaje asociado a los componentes residuales o refractarios. Las concentraciones de metales totales encontradas en este estudio violan las normas nacionales establecidas para aguas destinadas al contacto humano ya sea total o parcial, hecho que pone de manifiesto el peligro para la salud de las personas que se encuentran asentadas a las márgenes de la zona costera

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Senior, William	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	3.958.450
	e-mail	Senior.william@gmail.com
	e-mail	
Fermin , Ivis	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	10.291.815
	e-mail	lvismarina@gmail.com
	e-mail	
Rojas Luisa	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	Lrojas40@yahoo.com
	e-mail	
Martinez Gregorio	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	8.439.342
	e-mail	goyomartinez@gmail.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

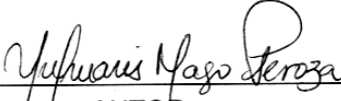
2009	07	30
------	----	----

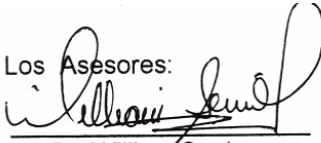
Lenguaje: spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5

DERECHOS:

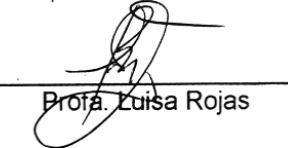
La autora le da el derecho a la Universidad de Oriente al proceso de divulgación de este conocimiento científico siempre y cuando resguardándome el derecho de la patente industria y comercio.


AUTOR

Los Asesores:

Dr. William Senior


Profa. Ivis Marina Fermin

Jurado Principal:


Profa. Luisa Rojas

Jurado Principal:


Prof. Gregorio Martinez

