



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

FRACCIONAMIENTO Y TOXICIDAD DE METALES PESADOS EN EL AGUA  
INTERSTICIAL DE LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SACO DEL  
GOLFO DE CARIACO, ESTADO SUCRE, VENEZUELA  
(Modalidad: Investigación)

MARÍA FERNANDA HERNÁNDEZ VILLARROEL

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADA EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2009

FRACCIONAMIENTO Y TOXICIDAD DE METALES PESADOS EN EL AGUA  
INTERSTICIAL DE LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SACO DEL  
GOLFO DE CARIACO, ESTADO SUCRE, VENEZUELA

APROBADO POR:

---

Dra. María Valentina Fuentes H.  
Asesora

---

Jurado principal

---

Jurado principal

## INDICE GENERAL

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
LISTA DE TABLAS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	v
RESUMEN.....	vii
INTRODUCCIÓN .....	1
METODOLOGÍA .....	6
Área de muestreo .....	6
Recolección de las muestras.....	7
Extracción del agua intersticial .....	8
Elementos químicos en la fase acuosa del sedimento.....	8
Concentración total de metales .....	8
Preparación del agua de mar artificial.....	9
Concentración de elementos químicos disueltos.....	10
Cálculo del límite de detección.....	10
Textura del sedimento .....	10
Carbono orgánico .....	11
Cálculo de la matriz de correlación de Pearson .....	14
Relación metal-azufre ( $\Sigma M_d/S$ ).....	14
Criterios de unidad tóxica para el agua intersticial (CUTAI).....	15
Evaluación de la toxicidad aguda con <i>Artemia salina</i> .....	16
a) Eclosión de los quistes de <i>Artemia salina</i> .....	16
b) Bioensayo de toxicidad aguda .....	16
Evaluación del porcentaje de hemólisis del agua intersticial.....	17
a) Obtención de las muestras sanguíneas .....	17
b) Preparación de la suspensión sanguínea .....	17

c) Procedimiento para las pruebas de toxicidad.....	18
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	21
Textura del sedimento.....	21
pH en el agua intersticial.....	23
Carbono orgánico.....	25
Elementos químicos en la fase acuosa del sedimento.....	27
Cobre (Cu).....	27
Hierro (Fe).....	29
Manganeso (Mn).....	31
Níquel (Ni).....	33
Zinc (Zn).....	34
Cadmio (Cd).....	36
Cromo (Cr).....	37
Aluminio (Al).....	38
Plomo (Pb).....	40
Azufre (S).....	42
Relación metal-azufre ( $\Sigma M_d/S$ ).....	44
Criterios de unidades tóxicas para el agua intersticial (CUTAI).....	46
Evaluación de la toxicidad aguda con <i>Artemia salina</i> .....	50
Evaluación del porcentaje de hemólisis del agua intersticial.....	51
CONCLUSIONES .....	54
BIBLIOGRAFÍA .....	56
Chester, R. 2000. Marine Geochemistry. Londres. Blackwell Science.....	58
HOJA DE METADATOS .....	66

## DEDICATORIA

Con toda la sinceridad y cariño, quiero dedicar el logro de esta meta a:

Dios y a la Virgen del Valle, por guiarme siempre, además de darme la fortaleza y valentía necesarias para alcanzarla.

Mis padres, Fernando y Félida, por ser los pilares fundamentales de mi vida, ejemplo de fé, perseverancia, apoyo incondicional, y porque a pesar de muchísimos obstáculos, gracias a sus innumerables consejos, lo logré. Esto es para ustedes.

Mis hermanos, Luis Eduardo y Fernando Luis. Espero que esto les sirva de estímulo para lograr sus objetivos. Mis tíos Gustavo y Teresa, por ser mis segundos padres, brindándome su total confianza, apoyo y solidaridad en cada uno de los momentos felices y amargos de mi vida. Mis primos y hermanos del alma: Rosannys Carolina, Pedro Luis, Ángel Manuel, Carlos Luis, y muy especialmente a Ángel Luis y Rosangela, para que no olviden que superarse es una fuerte lucha, y que podemos lograr todo cuanto nos propongamos si lo hacemos de corazón y por convicción.

Mis amigos(as): Ángel Guilarte, Genilde Bruzual, María Gabriela Velásquez, Adrián Mirabal, Maryelin Salazar, Dubraska Chaparro, José de Jesús Márquez y en especial a quienes han sido en mi vida más que amigas, hermanas, Astrid D’Lacoste y Giselth D’Lacoste. A todos por su amistad sincera, por estar siempre presente apoyándome, aconsejándome y confiando en que lo lograría.

## AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Química de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, por haber contribuido en mi preparación académica. A la Dra. María Valentina Fuentes, por la asesoría, paciencia y colaboración brindadas. A el Instituto Oceanográfico de Venezuela, el Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente, y a la profesora Luisa Rojas de Astudillo, por toda la colaboración prestada. A todos aquellos profesores y técnicos que contribuyeron a mi formación en esta carrera, muy especialmente al T.S.U. Simón Sanoja por su valiosa colaboración, y a los Dra. Haydelba D'Armas, Gustavo Liendo y Jesús Lezama, quienes han sabido escucharme y ayudarme en todo momento. A dos personas que me brindaron su amistad y apoyo incondicional cuando más los necesité, y que fueron, son y seguirán siendo muy especiales en mi vida: José Augusto Bucarito y Jesús Fernando Vallera. A mis compañeros y amigos: Javier Campos, Gabriela Ortega, Jean Paúl González, Luis Marcano, Adriana González, Adelser Moya, Leidis Mujica, Mary Bellorín, Joel Monroe, José Luis Mata, Surima Dakdouk, Luis Malavé, Zenaida Barroyeta, Enrique Fuentes, Freddy Ramírez, David Cedeño y de manera muy especial a Raúl Cedeño, Brimar Espinoza y Octavio Sanguinetti, por representar con su amistad verdadera, compañía, y apoyo incondicional, la parte más importante de este largo y duro camino. A mis amigos, Licenciados José Luis Castro, Carmen Malavé y Edgar García, por su ayuda desinteresada, oportunos consejos y valiosa colaboración en la realización y culminación exitosa de este trabajo. A mis compañeros del Laboratorio de Suelos, por toda la colaboración prestada. A todas aquellas personas que de una manera u otra, aportaron un granito de arena para la realización de este trabajo.

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Localidades de muestreo en el saco del Golfo de Cariaco.....	7
Tabla 2. Parámetros de ajuste del espectrómetro de emisión atómica inductivamente acoplado a un plasma (ICP-OES) con un generador de frecuencia de 1300 W a 30°C.9	
Tabla 3. Componentes del agua de mar artificial a una salinidad de 35 g·kg <sup>-1</sup> . ....	9
Tabla 4. Componentes de la curva de calibración preparada para la determinación de carbono orgánico.....	12
Tabla 5. Absorbancia de cada patrón de la curva de calibración preparada para la determinación de carbono orgánico en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	13
Tabla 6. Absorbancias y porcentajes de hemólisis obtenidos para la curva de calibración, para el método propuesto por Key <i>et al.</i> (2002).....	19
Tabla 7. Porcentajes de las fracciones granulométricas y textura de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	21
Tabla 8. Valores de pH determinados en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	24
Tabla 9. Concentración de carbono orgánico total, disuelto y suspendido en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.....	26
Tabla 10. Concentración total (μmol·l <sup>-1</sup> ) de metales presentes en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco y su relación con la concentración de azufre.....	44
Tabla 11. Concentración (μmol·l <sup>-1</sup> ) de los metales disueltos en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco y su relación con la concentración de azufre.....	45

Tabla 12. Concentración total ( $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) de los metales tóxicos presentes en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco y su relación con los valores crónicos establecidos por la NOAA.....	48
Tabla 13. Concentración ( $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) de los metales tóxicos disueltos en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco y su relación con los valores crónicos establecidos por la NOAA.....	49
Tabla 14. Mortalidad de <i>Artemia salina</i> , en diferentes concentraciones del agua intersticial (100, 50 y 25%) de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco (n = 3). .....	50
Tabla 15. Porcentajes (%) de hemólisis obtenidos para muestras con tres porcentajes diferentes de agua intersticial.....	52



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Región oriental del Golfo de Cariaco mostrando la ubicación de las estaciones para el presente estudio (Martínez, 2002; Velásquez, 2005).....	6
Figura 2. Draga Dietz Laffont de 0,02 m <sup>2</sup> de área.....	8
Figura 3. Curva de calibración para la determinación de carbono orgánico en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.....	13
Figura 4. Curva de calibración estándar obtenida para la hemólisis en una suspensión sanguínea al 5%, del grupo O Rh <sup>+</sup> , usando diluciones seriadas preparadas en solución salina fisiológica (SSF). .....	20
Figura 5. Hemólisis sobre una suspensión sanguínea al 5%, del grupo O Rh <sup>+</sup> .....	20
Figura 6. Composición granulométrica (%) de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	23
Figura 7. Valores de pH determinados en cada estación, el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	25
Figura 8. Concentración de carbono orgánico total, disuelto y suspendido en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.....	27
Figura 9. Distribución de Cu en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	28
Figura 10. Distribución de Fe en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	30
Figura 11. Distribución de Mn en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	32
Figura 12. Distribución de Ni en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	34
Figura 13. Distribución de Zn en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	35

Figura 14. Distribución de Cr en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	38
Figura 15. Distribución de Al en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	39
Figura 16. Distribución de Pb en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	41
Figura 17. Distribución de S en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. ....	43
Figura 18. Porcentajes de hemólisis ejercida en muestras de suspensión sanguínea al 5%, por el agua intersticial del saco del Golfo de Cariaco a tres concentraciones diferentes (100, 50 y 25%). ....	53

## RESUMEN

En las fracciones total y disuelta del agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, fueron determinados algunos metales pesados, Al, S, carbono orgánico y su toxicidad en el ecosistema, tomando doce estaciones de muestreo, en el mes de abril de 2008. El fraccionamiento fue realizado mediante filtración en membranas de 42 y 0,45  $\mu\text{m}$ . Los metales fueron medidos por espectrometría de emisión atómica acoplada inductivamente a un plasma (ICP-OES). La textura fue determinada según la metodología de Primo *et al.* (1973) y la concentración de carbono orgánico, por combustión húmeda (Jackson, 1970). La evaluación de la supervivencia de *Artemia salina* y la cuantificación del porcentaje de hemólisis fueron realizadas según las metodologías de la NMX-AA-110-SCFI (1995) y Key *et al.* (2002), respectivamente. Predominó la textura areno limosa. Esto facilitó la adsorción de elementos químicos y carbono orgánico, productos de los procesos químicos sedimentarios y posiblemente de la actividad antrópica. Las concentraciones de S, probablemente reflejen sedimentos anóxicos. El carbono orgánico total varió de 0,2394  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  a 0,8677  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Sus correlaciones con los metales y el S no resultaron todas positivas. La relación metal-azufre ( $M_d/S$ ) indicó la posible formación de sulfuros metálicos insolubles, los cuales controlan la toxicidad por metales en el ecosistema. Las pruebas toxicológicas resultaron negativas, aún cuando se superaron los criterios de unidades tóxicas para el agua intersticial (CUTAI).

Palabras o Frases Claves: Fraccionamiento, Biodisponibilidad, Toxicidad

## INTRODUCCIÓN

La mayoría de la población del mundo está radicada en las áreas costeras, e impacta a dichos ecosistemas con sus desechos domésticos, industriales y urbanísticos. Estos residuos tienden a depositarse en los sedimentos marinos, los cuales son sumideros de contaminantes orgánicos e inorgánicos, tales como los metales pesados (Martínez, 2002). Una vez que los metales son incorporados al sedimento, pueden ser liberados a la fase líquida o agua intersticial, debido al cambio en las condiciones redox del medio generado por la diagénesis inicial de la materia orgánica, lo cual afecta el tipo y la intensidad de la interacción metal-sedimento. Por esta razón, las concentraciones de numerosos metales en el agua intersticial son mucho más altas que en la columna de agua (Blasco *et al.*, 2005).

El agua intersticial es el agua existente entre los intersticios de las partículas del sedimento. Presenta concentraciones muy variables de diversos solutos y es un sitio muy activo química y microbiológicamente (Kinniburgh y Miles, 1983; Fones y Davidson, 2001). Además, es la principal ruta de exposición de sustancias para los organismos que viven en el sedimento (Carr y Nipper, 2001). Su composición es muy compleja, ya que la adsorción en los centros activos del sedimento depende del tipo de iones presentes, de la naturaleza de la matriz sedimentaria y de las condiciones del medio. De tal manera, la redistribución de los metales entre las fases acuosa y sólida del sedimento afectan la biodisponibilidad de los metales (Ponce *et al.*, 2000). Sin embargo, en condiciones naturales, el agua intersticial suele enriquecerse con metales biodisponibles tales como Pb, Ni, Cd, Cu, Hg, Zn y Cr (Pérez *et al.*, 2006). Si ellos alcanzan su concentración umbral pueden ser perniciosos para los organismos, debido a su persistencia y toxicidad. Por lo tanto, estudiar su comportamiento es de gran importancia (Ponce *et al.*, 2000, Castellar, 2004).

Algunos de esos metales son esenciales para el organismo. Por ejemplo, el Zn forma parte de más de cien metaloenzimas y es fundamental para la síntesis de ADN; el Cu está involucrado en las reacciones redox de los seres vivos, constituye numerosas enzimas y es fundamental para la absorción de hierro y la síntesis de hemoglobina; mientras que Cd y Pb son muy tóxicos y no cumplen ninguna función fisiológica en los seres vivos (García, 2002).

El fraccionamiento de elementos en el medio acuático es uno de los tópicos más estudiados en la Química Analítica, la Geoquímica, la Toxicología y en la Química Ambiental. El término fraccionamiento, definido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), implica la separación de un analito o grupos de analitos de una cierta muestra de acuerdo con sus propiedades químicas (por ejemplo; enlazamiento, reactividad) y físicas (por ejemplo; tamaño, solubilidad) (Hirose, 2006). El fraccionamiento físico permite diferenciar las formas disueltas, coloidales o particuladas, principalmente porque el tamaño de partícula en la materia particulada es mayor a  $0,45 \mu\text{m}$  y en la materia disuelta es menor a este valor (Kot y Namiesnik, 2000).

En la materia disuelta, los compuestos orgánicos e inorgánicos pueden presentarse como fases sólidas coloidales, cuyos tamaños están en el orden de los nanómetros. Así, los coloides pueden generar fenómenos, como partición química entre fases, movilización y transporte de metales, contaminantes orgánicos y la bioaccesibilidad de especies químicas (Grout *et al.*, 1999). Al conocer las fracciones físicas, puede conocerse su comportamiento en una matriz tan complicada como el agua intersticial, donde existen muchas especies químicas orgánicas e inorgánicas disueltas y en suspensión (Hirose, 2006).

La materia particulada incluye residuos minerales (arcillas), material atmosférico (cenizas volcánicas, productos de erosión del viento) y material autóctono producido dentro del mismo cuerpo de agua (materia orgánica y, algunas veces,  $\text{CaCO}_3$ ). Además, puede contener elementos tóxicos naturales, como metales pesados, nutrientes, carbono orgánico, cuya capacidad de adsorción es directamente proporcional al tamaño de grano. Así las fracciones más finas (coloides y arcillas) tendrán mayor capacidad para retener metales pesados (Yen y Tang, 1997).

La presencia de materia orgánica en los sedimentos está determinada por varios factores: la presencia de manglares, algas, detritos de organismos bentónicos y planctónicos, el movimiento de las aguas y la rapidez de su descomposición (Jacome y Llanos, 1990). Ella juega un papel importante en la adsorción y desorción de metales. En el material particulado, los metales adsorbidos pueden ser liberados al agua intersticial. De esta forma pueden ser incorporados y bioacumulados por los organismos. Así la medida de la biodisponibilidad y subsiguiente toxicidad de los metales representa el primer paso para la evaluación del riesgo (Chester, 2000; Campana *et al.*, 2005).

Cuando la materia orgánica depositada en los sedimentos es descompuesta por las bacterias sulfato reductoras que activan el sulfato que proviene del agua subyacente y lo reducen a  $\text{H}_2\text{S}$ , este último puede reaccionar con  $\text{Fe}^{2+}$  y otros metales presentes para formar sulfuros insolubles. En esta circunstancia la disponibilidad y toxicidad de los metales está controlada, debido a que habrá muy poca cantidad de ellos en el agua intersticial (Johnston, 1993).

Una de las características más importantes de los agentes tóxicos es su capacidad de acumulación en los tejidos de los organismos. En ecosistemas acuáticos, esta acumulación está determinada por diversos procesos físicos, químicos y biológicos (Spacie, 1995). La bioacumulación de sustancias químicas constituye un

factor de riesgo para los seres vivos, debido a la magnificación biológica, cuyo fenómeno define el aumento progresivo de las concentraciones de sustancias en los organismos a través de la cadena trófica (Osborn, 2001).

El análisis y cuantificación de las concentraciones de metales en la materia particulada y disuelta del agua intersticial, permite establecer los niveles característicos en el ambiente y revelar concentraciones anómalas que podrían afectar a los organismos de ese ecosistema o convertirse en una amenaza para la salud humana. Estas concentraciones sólo informan acerca del enriquecimiento de metales, ya que en las fases sólida y líquida del sedimento, los metales pueden estar en forma oxidada, reducida o acomplejada, dependiendo de su entorno químico, y su forma química determinará su comportamiento en el medio ambiente. Así, se forman especies con diferente grado de asimilación o de toxicidad por los organismos, e incluso podrían ser, biológicamente, no disponibles (Gutiérrez *et al.*, 1999; Botello *et al.*, 1996).

Para evaluar los efectos de los contaminantes sobre la biota, han sido diseñados muchos bioensayos de toxicidad. Entre ellos, la prueba de toxicidad aguda, la cual consiste en evaluar la capacidad de una sustancia para producir efectos adversos tras una sola dosis. Por ser un parámetro muy evidente, la concentración letal media (CL<sub>50</sub>) es considerado como el mejor indicador de la capacidad tóxica de una sustancia, ya que expresa la concentración, obtenida por estadística, de una sustancia que puede producir la muerte del 50% de los organismos expuestos a ella, durante un periodo de tiempo determinado (Bartolomé *et al.*, 2007).

Un biosensor de alta calidad para evaluar la toxicidad en el agua intersticial es la *Artemia salina*, debido a que forma parte del zooplancton, segundo factor de la cadena trófica, por lo tanto, su reducción pondrá en peligro la viabilidad de otras especies superiores acuáticas. Además, su manipulación es fácil, sus huevos pueden

obtenerse encapsulados, provee poblaciones homogéneas de individuos y sus ensayos son muy económicos (Bartolomé *et al.*, 2007).

Otro ensayo muy importante para estimar los efectos tóxicos que pudieran producirse en niveles tróficos superiores, consumidores de organismos más pequeños, es la prueba de actividad hemolítica, que consiste en medir la capacidad de un tóxico para producir la hemólisis de los glóbulos rojos (Long *et al.*, 1998; Mottu *et al.*, 2001).

El saco del Golfo de Cariaco es un ecosistema con alta productividad biológica, y es un área de refugio de fauna silvestre y desove de peces que tiene gran importancia económica y pesquera para las comunidades circundantes y la región nororiental de Venezuela. Sin embargo, en él descargan efluentes domésticos y agrícolas directamente o transportados por el río Cariaco (o Carinicua) y por arroyos producidos en temporada de lluvia. Estos residuos pueden acumularse en el ecosistema debido a su topografía y condiciones hidrodinámicas, alterar las condiciones naturales del mismo y perjudicar a la biota. Por lo tanto, fue considerado importante evaluar las fracciones físicas de los metales en el agua intersticial de sus sedimentos y sus posibles efectos tóxicos, lo cual permitirá conocer sus condiciones actuales y programar su conservación.



## METODOLOGÍA

### Área de muestreo

El Golfo de Cariaco está situado en la región nororiental de Venezuela, al este de la Fosa de Cariaco entre  $10^{\circ} 25'$  y  $10^{\circ} 35'$  latitud norte, y  $63^{\circ} 13' 40''$  y  $63^{\circ} 39' 50''$  de longitud oeste. Tiene aproximadamente 62 km de longitud en sentido este - oeste y un máximo de 15 km en su parte más ancha. El golfo cubre un área de 642 km<sup>2</sup>, su volumen es  $3,15 \times 10^7$  km<sup>3</sup> aproximadamente y está separado de la Depresión Oriental por un umbral submarino entre 60 y 70 m de profundidad. Su entrada está ubicada en el oeste, con un ancho aproximado de 5,5 km y su característica topográfica principal es la presencia de una cuenca anóxica sedimentaria ubicada en la parte sur de la región central, con una profundidad cercana a los 93 m (Martínez, 2002).

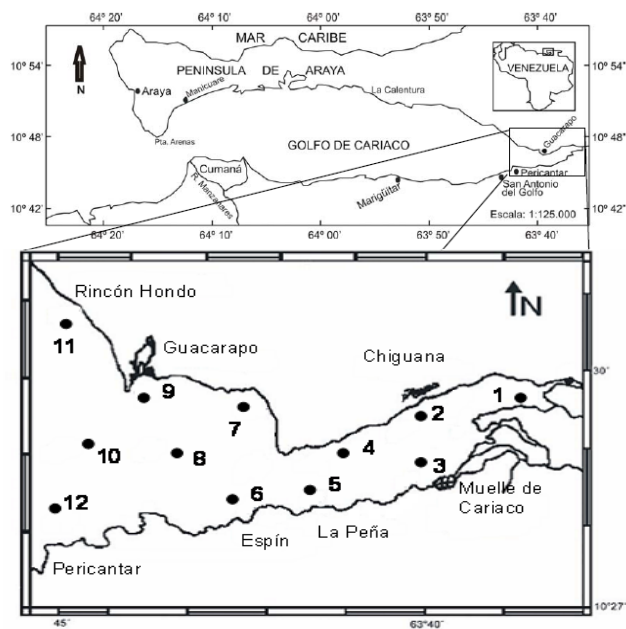


Figura 1. Región oriental del Golfo de Cariaco mostrando la ubicación de las estaciones para el presente estudio (Martínez, 2002; Velásquez, 2005).

El área de estudio se ubicó en el sector oriental del golfo, también conocido como saco del Golfo de Cariaco, el cual recibe descargas del río Carinicua y de los efluentes domésticos de centros poblados establecidos en sus márgenes (Figura 1). En esta zona predomina la suspensión como mecanismo de transporte de las partículas de sedimento, porque allí las aguas son someras, las corrientes débiles y hay poco oleaje. Además, la topografía no permite un mayor desarrollo de estos elementos hidrodinámicos. Por otra parte, los bosques de manglar, que recubren buena parte de la ribera de la zona, absorben energía aportada por el río Carinicua (el principal de la zona) que realiza sus mayores aportes en época lluviosa. El caudal de este río es pobre ya que se encuentra en su etapa de madurez y buena parte de él es desviado a labores agrícolas (Quintero *et al.*, 2005).

### Recolección de las muestras

Para la realización de esta investigación fueron recolectadas muestras de sedimentos superficiales, en el mes de abril de 2008 en 12 puntos de muestreo (Tabla 1).

Tabla 1. Localidades de muestreo en el saco del Golfo de Cariaco.

<b>Estación</b>	<b>Longitud Oeste</b>	<b>Latitud Norte</b>
1	63° 39,140'	10° 29,313'
2	63° 40,331'	10° 29,186'
3	63° 39,140'	10° 28,180'
4	63° 41,360'	10° 28,510'
5	63° 41,388'	10° 28,309'
6	63° 43,615'	10° 27,994'
7	63° 42,327'	10° 29,109'
8	63° 42,200'	10° 28,300'
9	63° 44,670'	10° 29,432'
10	63° 44,558'	10° 38,241'
11	63° 44,558'	10° 30,241'
12	63° 46,478'	10° 27,047'

Las muestras fueron recolectadas con una draga Dietz Laffont de 0,02 m<sup>2</sup> de área. El sedimento obtenido fue homogeneizado y posteriormente, colocado en bolsas de polietileno conservadas a 4°C, hasta su posterior procesamiento en el laboratorio.

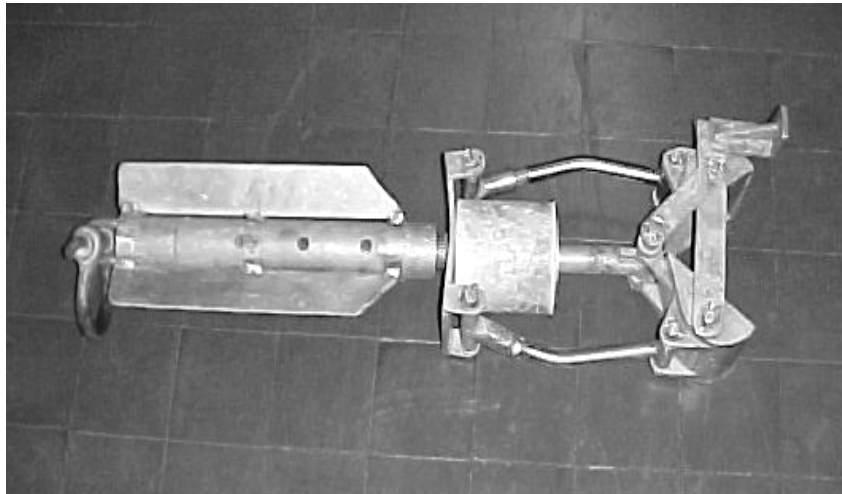


Figura 2. Draga Dietz Laffont de 0,02 m<sup>2</sup> de área.

### **Extracción del agua intersticial**

Los sedimentos fueron centrifugados en una centrífuga marca Eppendorf, modelo 5702 R, a 2300 rpm y a una temperatura de 20°C por espacio de 20 minutos. La centrifugación fue realizada tantas veces como fue necesario, hasta lograr un tamaño de muestra suficiente para ejecutar todos los análisis. Estas soluciones fueron conservadas a 4°C hasta su análisis.

### **Elementos químicos en la fase acuosa del sedimento**

#### Concentración total de metales

Una vez extraída el agua intersticial, fue filtrada a 42 µm. En ella, directamente, fue determinada la concentración total de metales. La técnica de medición utilizada

fue espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma (ICP-OES), con un equipo marca Perkin Elmer, modelo óptima 5300 DV, luego de optimizar las condiciones de medición (Tabla 2).

La curva de calibración de los patrones referenciales fue preparada en agua de mar sintética, filtrada a través de una membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Tabla 2. Parámetros de ajuste del espectrómetro de emisión atómica inductivamente acoplado a un plasma (ICP-OES) con un generador de frecuencia de 1300 W a 30°C.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Flujo de argón al plasma ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ )	15,0
Flujo de argón auxiliar ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0,2
Flujo de argón al nebulizador ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0,8
Caudal de flujo a la bomba peristáltica ( $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ )	1,5

#### Preparación del agua de mar artificial

Para la realización de las mediciones en el espectrómetro de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma (ICP-OES), previamente, fue preparada una solución patrón de agua de mar sintética. Para ello, fueron preparadas las soluciones A y B (Tabla 3). La solución B fue adicionada lentamente a la solución A, y la mezcla fue agitada constantemente hasta homogeneizarla. Después de 24 horas, fue filtrada la solución por una membrana de celulosa de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Tabla 3. Componentes del agua de mar artificial a una salinidad de 35  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

<b>Solución A</b>		<b>Solución B</b>	
<b>Sales</b>	<b>Cantidad (g)</b>	<b>Sales</b>	<b>Cantidad (g)</b>
NaCl	23,9000	$\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9,0600
$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10,8300	$\text{NaHCO}_3$	0,2000
$\text{CaCl}_2$ anhidro	1,1500	NaF	0,0003
$\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0040	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,0027
KCl	0,6820	Agua destilada	100 ml
KBr	0,0990		
Agua destilada	856 ml		

## Concentración de elementos químicos disueltos

La concentración de los diversos elementos químicos disueltos en las muestras del agua intersticial, fue cuantificada directamente en las mismas, las cuales fueron filtradas primero por un papel de filtro Whatman (42 µm), y luego por una membrana de celulosa de 0,45 µm. Las muestras fueron conservadas a 4°C hasta su posterior uso y medición.

La técnica y condiciones de medición utilizadas fueron las mismas utilizadas en la determinación de los elementos químicos totales.

## Cálculo del límite de detección

Para certificar la validez de los resultados, fue determinado el límite de detección para cada elemento, siguiendo la metodología de Meier y Zünd (1993):

$$LD = \frac{t \cdot Sb}{m}$$

donde:

LD: límite de detección

t: valor estadístico para un nivel de confianza dado (95%), para cinco (5) mediciones

Sb: desviación del punto de corte de la curva

m: pendiente de la curva de la absorbancia en función de la concentración

## Textura del sedimento

Para el análisis granulométrico de las diferentes fracciones fueron pesados 50 g del sedimento seco, previamente pasados por un tamiz de 2 mm. La fracción menor de 2 mm fue colocada en la copa de una batidora, con 10 ml de solución dispersante

(polifosfato de sodio), y un poco de agua destilada. La mezcla fue agitada durante 5 minutos. Luego, fue transferida a un cilindro graduado de un litro, completada con agua destilada y agitada. La probeta fue colocada en el mesón, simultáneamente fue activado un cronómetro e introducido un densímetro de Bouyoucos. A los 40 segundos del cese de la agitación fue anotada la medida del densímetro y la temperatura de la solución. Luego, transcurridos 120 minutos, fue introducido el densímetro, y repetido el proceso de lectura (Primo y Carrasco, 1973).

Los valores obtenidos fueron introducidos en las fórmulas señaladas por Primo y Carrasco (1973), para calcular los porcentajes de arena, limo y arcilla.

La textura de los sedimentos fue determinada utilizando el triángulo de Sheppard (1954).

#### Carbono orgánico

La determinación de carbono orgánico fue realizada por el método de combustión húmeda propuesta por Walkley–Black (1934), descrito en Jackson (1970). Este método está basado en la reducción del ión dicromato y la determinación colorimétrica del dicromato reducido. El proceso consiste en oxidar el carbono orgánico con una mezcla oxidante de  $K_2Cr_2O_7$  y  $H_2SO_4$  concentrado, acelerada por el calor de dilución del  $H_2SO_4$  en agua. El carbono orgánico reduce los iones  $Cr^{6+}$  a iones  $Cr^{3+}$ . Este último es una medida directa de la cantidad de carbono oxidado. Por ello la intensidad de coloración del mismo es medida (Jackson, 1970). La curva de calibración fue preparada con  $K_2Cr_2O_7$  ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $H_2SO_4$  concentrado y una solución de sacarosa como referencia de carbono orgánico, la cual contiene  $4,393 \text{ mg de C}\cdot\text{ml}^{-1}$  de solución (Tabla 4).

Tabla 4. Componentes de la curva de calibración preparada para la determinación de carbono orgánico.

<b>Sacarosa (ml)</b>	<b>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ml)</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ml)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>	<b>Carbono (mg)</b>
0,00	5	10	50,00	0,00
0,25	5	10	49,75	1,09
0,50	5	10	49,50	2,17
1,00	5	10	49,00	4,34
1,50	5	10	48,50	6,51
2,00	5	10	48,00	8,69
2,50	5	10	47,50	10,86
3,00	5	10	47,00	13,03

Para analizar las muestras, alícuotas de 10 ml de agua intersticial fueron agregadas en matraces erlenmeyer de 125 ml de capacidad. A cada una de ellas fue adicionado 5 ml de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1 mol·l<sup>-1</sup> y 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Fueron agitados durante 10 segundos y reposados durante 30 minutos, luego fueron agregados 40 ml de agua destilada a cada matraz y permanecieron en reposo durante 24 horas.

El líquido fue pasado a celdas colorimétricas y leída su absorbancia en un espectrofotómetro JENWAY UV/Vis 6300 a una longitud de onda de 650 nm. El instrumento fue calibrado con un blanco preparado con 5 ml de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1 mol·l<sup>-1</sup>, 10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 50 ml de agua.

Los valores de absorbancia obtenidos para cada patrón de la curva de calibración preparada, están en la tabla 5 y figura 3.

Tabla 5. Absorbancia de cada patrón de la curva de calibración preparada para la determinación de carbono orgánico en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Patrón	Carbono (mg)	Absorbancia
1	0,00	0,002
2	1,09	0,057
3	2,17	0,105
4	4,34	0,216
5	6,51	0,325
6	8,69	0,418
7	10,86	0,519
8	13,03	0,619

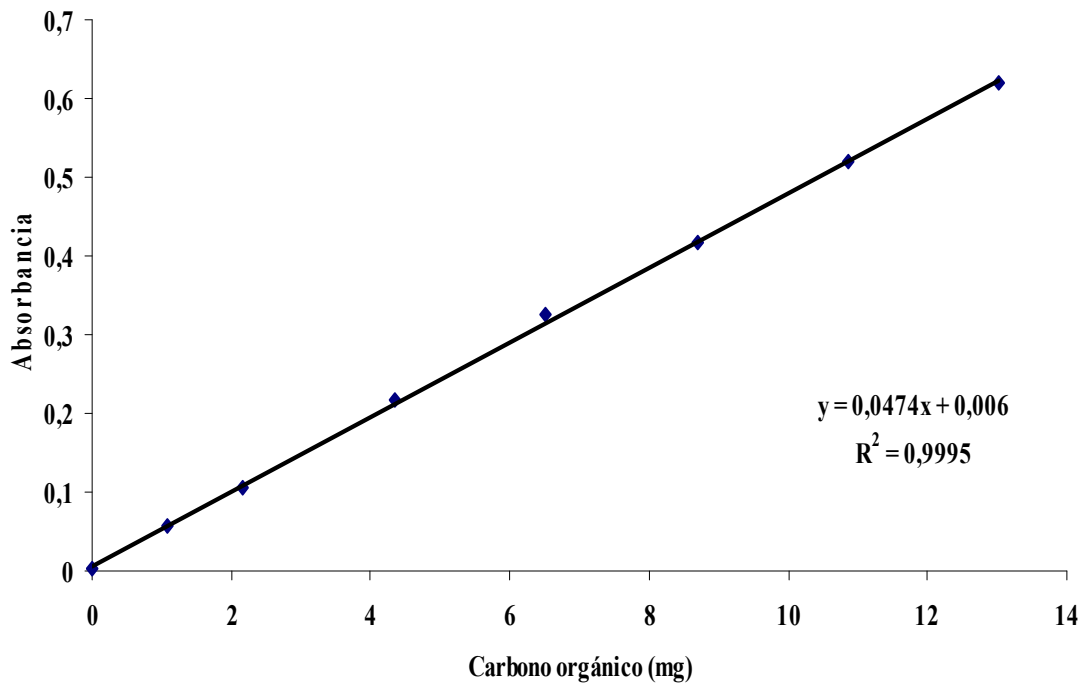


Figura 3. Curva de calibración para la determinación de carbono orgánico en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.



Con la ayuda de la siguiente fórmula, la ecuación de la recta ajustada, y los resultados arrojados por las absorbancias medidas para cada muestra de agua intersticial, fue obtenida la concentración de carbono orgánico en cada muestra.

$$C_{\text{corg}} = \frac{m_{\text{corg}} \times 1,333}{V_{\text{muestra}}}$$

donde:

$C_{\text{corg}}$ : concentración de carbono orgánico

$m_{\text{corg}}$ : masa de carbono orgánico presente en la muestra (g)

$V_{\text{muestra}}$ : volumen de la muestra (ml)

1,333: factor de corrección

### **Cálculo de la matriz de correlación de Pearson**

El cálculo de la matriz de correlación de Pearson fue realizado con la finalidad de establecer la intensidad de la relación existente entre dos variables, lo cual permite inferir acerca de la influencia que puede ejercer una respecto a la otra, dentro del sistema de estudio (Romero y Zúnica, 2005). El cálculo fue realizado con el paquete estadístico Statgraphics Centurion XV considerando las concentraciones de los elementos químicos que estuvieron por encima del límite de detección, el pH, el contenido de arenas, limos, arcillas y carbono orgánico de cada estación.

### **Relación metal-azufre ( $\Sigma M_d/S$ )**

La biodisponibilidad de los metales presentes en la fase sólida del sedimento puede predecirse siguiendo los criterios de calidad de sedimentos (CCS) basado en la comparación de las concentraciones de los sulfuros volátiles y la suma de las concentraciones de los metales tóxicos (Pb, Cr, Ni, Cu y Zn) presentes en la fase sólida (Ankley *et al.*, 1996). Considerando este planteamiento fueron comparadas las

concentraciones de azufre total medido por ICP-OES y la sumatoria de las concentraciones de los metales tóxicos presentes en el agua intersticial.

De tal manera que si  $\Sigma M_d \leq S$ , los metales no tienen efecto o impacto sobre los organismos, dado que la mayoría debería estar precipitado como sulfuro, en la fase sólida

donde:

$\Sigma M_d$ : sumatoria de las concentraciones de los metales disueltos en el agua intersticial

S: concentración de azufre en el agua intersticial

### **Criterios de unidad tóxica para el agua intersticial (CUTAI)**

Para conocer las posibles interacciones tóxicas de los metales en el agua intersticial, las concentraciones fueron convertidas en unidades tóxicas y deben sumarse. De esta forma se obtuvo el CUTAI para Pb, Cr, Zn, Ni y Cu.

Los criterios de cálculo para el agua intersticial son los siguientes:

para un metal:

$$M_d \leq VTC_d \text{ y } CUTAI = \frac{M_d}{VTC_d}$$

para varios metales:

$$CUTAI = \sum \frac{M_{i,d}}{VTC_{i,d}} \leq 1$$

donde,

$M_d$ : concentración total de metales disueltos en el agua intersticial

$VTC_d$ : Valor de toxicidad crónica aplicado al conjunto de metales disueltos (tabulado).

Los valores de toxicidad crónica utilizados fueron los reportados por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) de Pb ( $8,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) ; Cr ( $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ); Zn ( $81 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ); Cu ( $3,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) y Ni ( $8,2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

### **Evaluación de la toxicidad aguda con *Artemia salina***

La toxicidad del agua intersticial fue evaluada mediante la prueba de supervivencia de nauplios de *Artemia salina*, según la norma mexicana NMX-AA-110-SCFI (1995).

#### **a) Eclosión de los quistes de *Artemia salina***

En un embudo de separación de 125 ml de capacidad, fueron agregados 100 ml de agua de mar artificial a temperatura ambiente y 100 mg de quistes. Fue aplicada aireación continua y moderada, con una manguera conectada a una bomba de aire introducida por la boca del embudo hasta el fondo, para mantener homogénea la distribución de los quistes en el agua. También fue suministrada una luminosidad artificial durante 12 horas. Los quistes estuvieron durante 24 horas en las condiciones descritas, para lograr la eficiencia máxima de la eclosión.

#### **b) Bioensayo de toxicidad aguda**

Finalizadas las 24 horas, fue suspendida la aireación para que los nauplios estuvieran concentrados en el fondo del embudo, luego abriendo la llave del embudo, fueron colocados en recipientes adecuados. Para seleccionar los nauplios adecuados, fueron escogidos aquellos con mayor movimiento, con la ayuda de una pipeta Pasteur.

Las larvas de *Artemia salina* obtenidas fueron distribuidas en conjuntos de diez (10) nauplios en tres tubos de ensayo con diluciones de agua de poro (100%, 50% y 25%). Fueron preparadas tres (3) réplicas de cada concentración y permanecieron allí durante 24 horas. Paralelo a esto fueron ejecutados controles negativos con agua de mar artificial y controles positivos con dodecil sulfato de sodio (DSS) a concentraciones de 8, 16, 32, 64, 92, 128 y 320 mg·l<sup>-1</sup> y ZnSO<sub>4</sub> a concentraciones de 15, 25, 35, 45, 60, 75 y 90 mg·l<sup>-1</sup> (5 réplicas). Luego de 24 horas, se realizó el conteo de los organismos vivos y muertos considerando la movilidad de los mismos. La sensibilidad del microorganismo fue determinada con la concentración letal del 50% (CL<sub>50</sub>).

### **Evaluación del porcentaje de hemólisis del agua intersticial**

Este ensayo permitió evaluar la toxicidad del agua intersticial mediante la determinación del porcentaje de hemólisis de sangre del grupo O Rh<sup>+</sup>. Esto permite evaluar el daño provocado a los eritrocitos, midiendo la cantidad de oxihemoglobina liberada la cual es directamente proporcional al grado del daño. El método utilizado fue el descrito por Key *et al.* (2002).

#### **a) Obtención de las muestras sanguíneas**

Las muestras de sangre humana del grupo sanguíneo O Rh<sup>+</sup> fueron suministradas por el Banco de Sangre del Servicio Autónomo “Hospital Universitario Antonio Patricio de Alcalá”, (SAHUAPA), Cumaná, estado Sucre.

#### **b) Preparación de la suspensión sanguínea**

Una alícuota de 12,5 ml de sangre fue centrifugada a 2500 rpm por 10 minutos en una centrífuga DYNAC. Para separar el plasma del paquete globular, fue aspirado

el sobrenadante (plasma) cuidadosamente, con una pipeta Pasteur. El paquete globular aún con trazas de plasma, fue retomado y resuspendido en pequeñas porciones de solución salina fisiológica (SSF), repitiendo la centrifugación a 2500 rpm durante 3 minutos. El sobrenadante fue descartado, repitiendo el lavado 2 veces más, para eliminar por completo el plasma en los glóbulos rojos. Posteriormente, el paquete globular fue colocado en un balón de 250 ml y completado hasta el aforo con solución salina fisiológica. De esta manera fue obtenida la suspensión al 5%, la cual fue utilizada inmediatamente en el ensayo.

### c) Procedimiento para las pruebas de toxicidad

El agua intersticial fue diluida en SSF para obtener soluciones al 100%, 50% y 25%. A tubos de ensayo contentivos de un volumen de 2 ml de cada una de estas soluciones, fueron agregados 2 ml de la suspensión sanguínea para completar un volumen final de 4 ml, en proporción de 1:1. Esto fue hecho por triplicado para cada concentración.

Para obtener el 100% de hemólisis, referencia de hemólisis total, fue centrifugada una alícuota de 2 ml de suspensión sanguínea. El sobrenadante fue descartado, y los eritrocitos fueron resuspendidos en agua destilada hasta completar 4 ml para producir la hemólisis osmótica de todos los glóbulos rojos. En otro tubo de ensayo, fue preparado un control con 2 ml de suspensión sanguínea y 2 ml de SSF. Así se obtuvieron los valores de 100% y 0% de hemólisis. Por último, todos los tubos fueron agitados en un vortex Genie e incubados durante 90 minutos a 37°C. Finalizada la incubación, las soluciones fueron centrifugadas, durante 10 minutos a 1000 rpm.

Para determinar la liberación de la oxihemoglobina, fue medida la absorbancia del sobrenadante a una longitud de onda de 540 nm en un espectrofotómetro

JENWAY UV/Vis 6300, con una solución blanco de SSF. Se determinó la media de los tres valores registrados para cada concentración y finalmente fue calculado el porcentaje de hemólisis con la ayuda de una curva de calibración.

La curva de calibración fue preparada con proporciones 1:1 de la suspensión sanguínea al 5% y SSF en las concentraciones mostradas en la tabla 6, la cual también muestra los valores de absorbancia obtenidos para la curva de calibración, seguida de la gráfica.

Tabla 6. Absorbancias y porcentajes de hemólisis obtenidos para la curva de calibración, para el método propuesto por Key *et al.* (2002).

<b>Tubo</b>	<b>(SSF)</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Hemólisis (%)</b>
0	0,00	1,607	100,00
1	0,05	0,841	52,30
2	0,09	0,379	23,58
3	0,14	0,408	25,40
4	0,18	0,162	10,08
5	0,23	0,076	4,75
6	0,27	0,020	1,24
7	0,32	0,008	0,52
8	0,36	0,016	1,02
9	0,41	0,013	0,81
10	0,45	0,011	0,66

\*(SSF): Concentración de solución salina fisiológica ( $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ )

En la tabla 6, puede observarse la disminución progresiva del porcentaje de hemólisis, a medida que se incrementa la concentración de SSF. Esta disminución es consecuencia de la dificultad de ruptura de los glóbulos rojos en presencia de la

solución salina, y puede observarse la degradación de la coloración (de izquierda derecha) en cada tubo de ensayo (Figura 5).

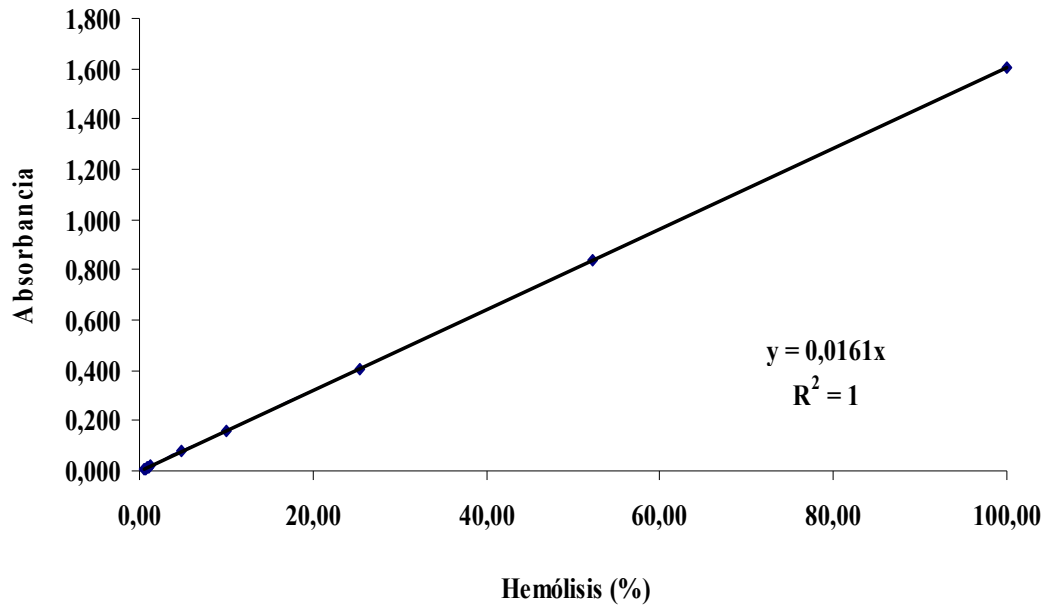


Figura 4. Curva de calibración estándar obtenida para la hemólisis en una suspensión sanguínea al 5%, del grupo O Rh<sup>+</sup>, usando diluciones seriadas preparadas en solución salina fisiológica (SSF).

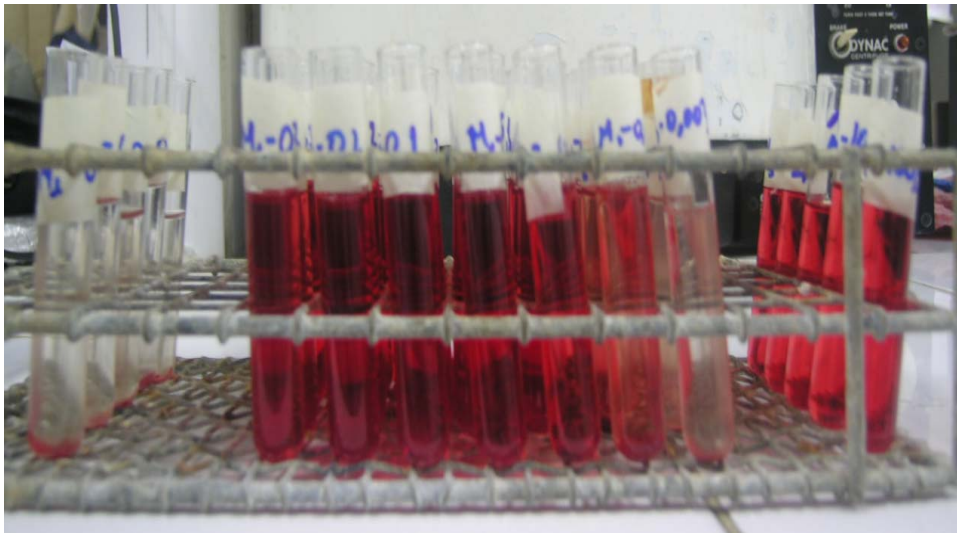


Figura 5. Hemólisis sobre una suspensión sanguínea al 5%, del grupo O Rh<sup>+</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Textura del sedimento

En los sedimentos existen gránulos de diversos tamaños, cualesquiera que sea su composición. El conjunto de partículas de un sedimento cuyo diámetro medio está comprendido entre 5 mm y 0,063 mm son arenas; las de diámetro medio entre 0,063 mm y 0,002 mm son limos, y aquellas cuyo diámetro medio es inferior a 0,002 mm son las arcillas. Según la distribución porcentual de las partículas de arena, limo y arcilla de la muestra, los sedimentos son de textura arenosa, limosa, arcillosa, o mezclada: limo arenosa (mayoría de limos), areno limosa (mayoría de arenas), etc. La textura determina, en gran medida, la capacidad de los sedimentos para retener las diferentes especies depositadas en estos sistemas (metales pesados, carbonatos, materia orgánica, etc.) (Primo y Carrasco, 1973).

Tabla 7. Porcentajes de las fracciones granulométricas y textura de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Estación	Arena (%)	Arcilla (%)	Limo (%)	Textura
1	68,2	8,5	23,3	Areno limosa
2	85,5	5,8	8,7	Arenosa
3	59,2	3,8	46,0	Areno limosa
4	44,2	5,8	50,0	Limo arenosa
5	46,2	5,8	48,0	Limo arenosa
6	74,2	5,8	20,0	Areno limosa
7	48,1	7,0	44,0	Areno limosa
8	48,1	7,0	44,0	Areno limosa
9	90,2	3,8	6,0	Arenosa
10	56,2	4,5	39,3	Areno limosa



11	88,2	4,5	7,3	Arenosa
12	90,2	3,8	6,0	Arenosa

En la tabla 7 puede observarse la predominancia de la fracción arena, con porcentajes entre 44,2 y 90,2%, mientras que la fracción limo varió de 6,0 a 50,0% y la fracción arcilla estuvo entre 3,8 y 8,5%. Esta misma tendencia fue descrita por Martínez (2002) para el Golfo de Cariaco, quien encontró altas proporciones de arenas (>50%) y bajos porcentajes de limos y arcillas. Los mayores porcentajes de arena estuvieron presentes en Guacarapo y Pericantar (estaciones 9 y 12), de limo en La Peña (estación 5) y en la costa norte (estación 4), de arcilla en oriente (estación 1).

La composición granulométrica y el triángulo de Sheppard (1954) señaló tres tipos de textura en los sedimentos del área estudiada: arenosa, areno limosa y limo arenosa (Tabla 7), con predominio de la textura areno limosa.

La figura 6 muestra los resultados del contenido granulométrico (%) de cada estación.

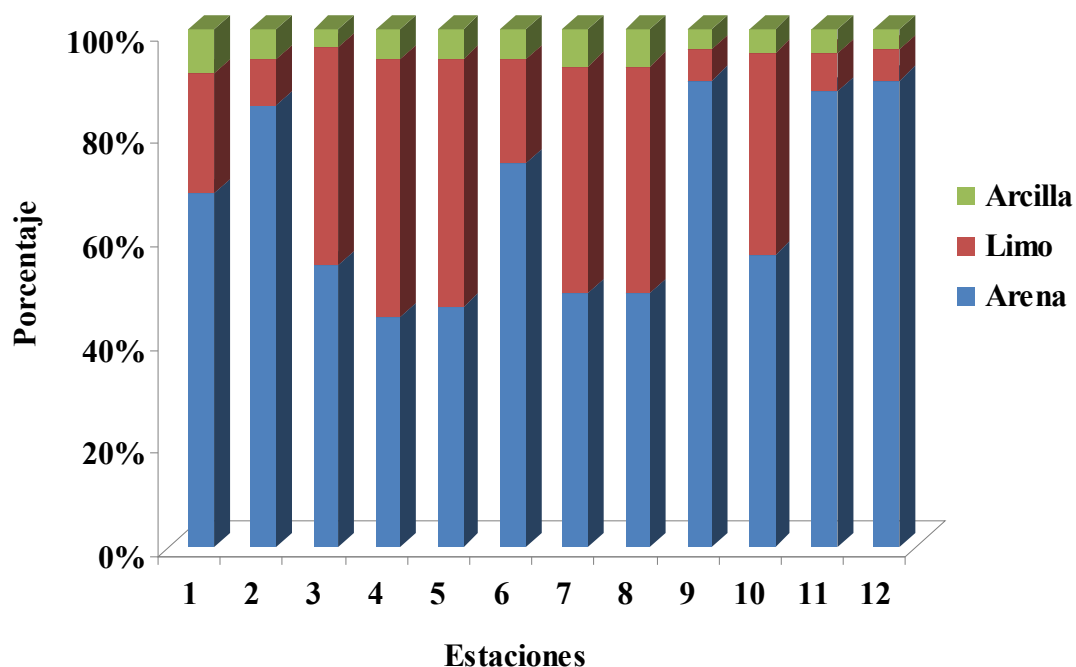


Figura 6. Composición granulométrica (%) de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Estos resultados son similares a los reportados por Velásquez (2005) para la misma zona, donde resaltan altos porcentajes de arenas hacia la zona occidental y en las cercanías de la desembocadura del río Carinicuaao, debido a que las arenas se depositan allí porque las fracciones más finas, en época lluviosa, son movilizadas desde el continente y alejadas de la desembocadura de dicho río.

### **pH en el agua intersticial**

Este parámetro varió entre 7,66 en la zona más oriental (estación 1) y 8,58 en la zona más occidental de la costa norte (Rincón Hondo, estación 11), lo cual representa un cambio de pH de 0,92. Los valores mostrados en la tabla 8 corresponden al pH determinado en el agua intersticial de cada estación.

Tabla 8. Valores de pH determinados en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

<b>Estación</b>	<b>pH</b>
1	7,66
2	8,16
3	8,08
4	8,25
5	8,32
6	8,28
7	8,07
8	8,25
9	8,08
10	8,27
11	8,58
12	8,24

Aranda (1999) señala que los sedimentos de lagunas, golfos, ensenadas, bahías, estuarios, son reductores y anóxicos, situación encontrada en el saco del Golfo de Cariaco (Romero, 2009). Por otro lado, Ben-Yaakov (1973) explica que los sedimentos anóxicos generalmente contienen bacterias sulfato-reductoras activas que oxidan la materia orgánica mediante la reducción de sulfato a sulfuro. Este proceso consume el sulfato existente en el agua de mar y produce especies tales como  $H_2S$  y  $NH_4^+$  en cantidades mucho mayores que en el agua de mar. Sin embargo, el pH del agua intersticial de estos sedimentos marinos es bastante constante y generalmente está entre 7 y 8,2. Esta puede ser la razón de la uniformidad existente entre los valores de pH encontrados, ya que se encuentran dentro de dicho rango, excepto en La Peña, Espín, el centro y Rincón Hondo (estaciones 5, 6, 8, 10 y 12). En este sentido, según Ben-Yaakov (1973) señalan que la precipitación de sulfuros puede aumentar el pH por encima de 8,3 (Figura 7).

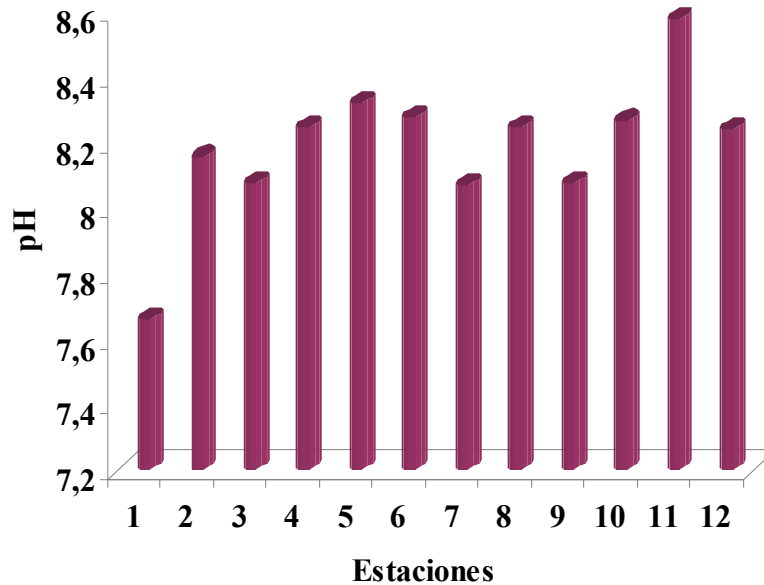


Figura 7. Valores de pH determinados en cada estación, el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

### Carbono orgánico

El carbono orgánico constituye entre el 50 y 60% de la materia orgánica. La cantidad de carbono varía según las condiciones de sedimentación y puede tener origen vegetal o animal. Los valores más altos de carbono orgánico están asociados con sedimentos finos, los cuales presentan distintas fracciones de materia orgánica e inorgánica, tanto lábil como refractaria (Hernández *et al.*, 2008). Por ello, cuantificar la materia orgánica es asunto de gran importancia, dado que ella influencia las características del sedimento, como el color, la formación de agregados, la capacidad de retención de humedad, la producción de sustancias inhibitoras y activadoras del crecimiento de microorganismos, entre otras (Chester, 2000).

Las mayores concentraciones de carbono orgánico fueron encontradas en el centro (estación 8), Espín (estación 6) y Guacarapo (estación 9), y las menores fueron

encontradas en la parte oriental (estaciones 1 y 2) y San Rafael (estación 7), áreas donde predomina el sedimento de textura arenosa (Tabla 9).

Según Ahumada (1991) y Hernández *et al.* (2008), la materia orgánica en los ambientes marinos proviene de desechos de organismos vivos, detritos de organismos muertos y la mayor parte de la materia orgánica particulada incorporada a los sedimentos es producida por fotosíntesis. Esta situación está reflejada en los resultados obtenidos en la zona de estudio.

Tabla 9. Concentración de carbono orgánico total, disuelto y suspendido en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Estación	C.O. total (mg·ml <sup>-1</sup> )	C.O. suspendido (mg·ml <sup>-1</sup> )	C.O. disuelto (mg·ml <sup>-1</sup> )
1	0,24	0,03	0,21
2	0,30	0,09	0,20
3	0,56	0,30	0,26
4	0,33	0,13	0,19
5	0,33	0,14	0,20
6	0,34	0,11	0,23
7	0,27	0,07	0,21
8	0,78	0,66	0,12
9	0,77	0,34	0,43
10	0,39	0,20	0,19
12	0,87	0,67	0,20

\*C.O.: carbono orgánico.

La figura 8 indica que las cantidades de carbono orgánico total y disuelto son similares, lo cual resalta la abundancia del carbono disuelto, en la mayoría de las estaciones. Sin embargo, en el centro (estación 8) y en Pericantar (estación 12) predominó el carbono orgánico suspendido. Respecto a esto, Silva *et al.* (2001) explican que cuando el sedimento está más alejado de desembocaduras de río, recibe menos aportes de materia en suspensión, hay mayor penetración de luz y mayor producción de materia orgánica en la columna de agua, independientemente de la

textura sedimentaria, mientras que Ahumada (1991), señala que la producción de carbono orgánico está asociada principalmente a la productividad biológica, aportes antropogénicos y continentales arrastrados por los ríos.

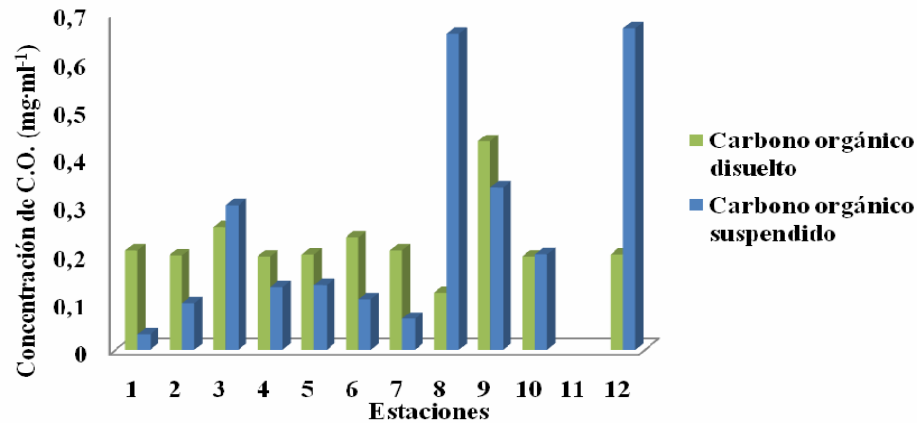


Figura 8. Concentración de carbono orgánico total, disuelto y suspendido en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

### Elementos químicos en la fase acuosa del sedimento

La contaminación por metales pesados está asociada con riesgos a la salud humana, pues los organismos tienen la capacidad de bioacumularlos y transferirlos a través de la cadena trófica. De esta forma el riesgo es trasladado al hombre cuando son incorporados en la dieta (Velásquez, 2005).

#### Cobre (Cu)

El cobre es uno de los contaminantes más comunes en el medio marino, principalmente introducido por las descargas municipales, agrícolas y los drenajes límnicos. Su bioacumulación y toxicidad dependen de la forma química presente, por consiguiente, conocer su conducta en los ecosistemas marinos facilitará la

comprensión y valoración de su toxicidad y acumulación en los organismos marinos (Sadiq, 1992; David y Phillips, 1995).

Los sedimentos marinos son considerados un importante reservorio de cobre, debido a que un exceso de este metal en el agua de mar induce su precipitación en la fase sólida (Velásquez, 2005).

El cobre suspendido fue detectado sólo en Pericantar (estación 12) (Figura 9), con una concentración de  $0,054 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Allí también fue registrado el valor máximo, y aunque en esa zona, la textura arenosa dificulta el enlace de metales, pudieran existir aportes antropogénicos derivados de las descargas domésticas de pueblos.

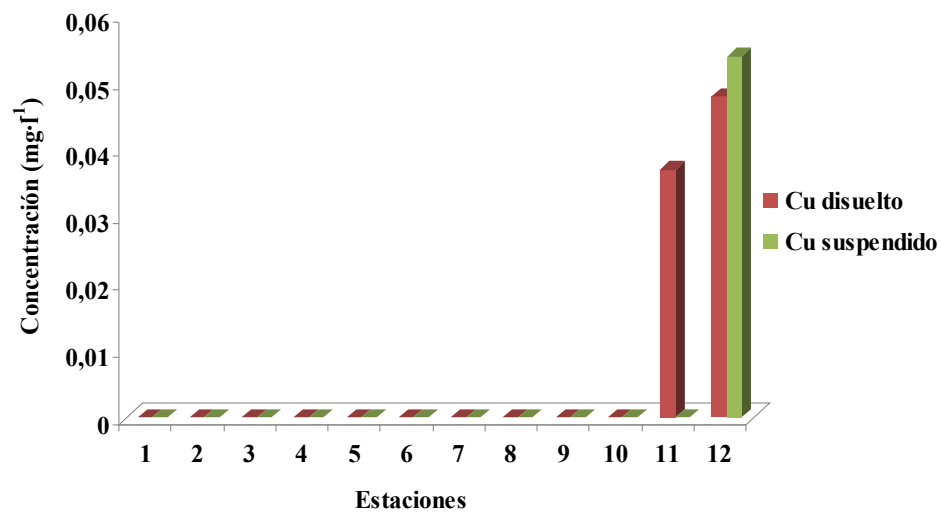


Figura 9. Distribución de Cu en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

La escasez de este metal en el ecosistema podría ser consecuencia de la poca o escasa resuspensión existente y de su asociación con carbono orgánico de la fase sólida, lo cual reduce su disponibilidad en la forma libre (Ponce *et al.*, 2000; Koretsky *et al.*, 2006).

Los valores encontrados fueron inferiores al valor máximo ( $0,387 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) reportado por Bucarito (2009) para el agua intersticial de esa zona en junio de 2007, y superiores al valor máximo ( $0,0016 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) encontrado por Skrabal *et al.* (2000) en el agua intersticial de los sedimentos de un estuario no contaminado de la Bahía de Chesapeake (USA).

### Hierro (Fe)

El hierro es el metal más abundante en la corteza terrestre, y geoquímicamente está controlado por las condiciones óxido-reductoras del medio ambiente. Allí está presente como sulfatos, bisulfuros, e hidrato de hierro (III), asociado con minerales arcillosos (caolinita, clorita, goetita). Este metal es un constituyente esencial de la red cristalina de las macromoléculas de aluminosilicatos, originadas durante la meteorización de las rocas ígneas y metamórficas (González, 1987; Bonilla y González, 1992; Fuentes, 1998).

El Fe fue detectado en cuatro estaciones (Figura 10), con valores muy similares en tres de ellas (estaciones 2, 9 y 10), y un valor máximo en la estación 4 ( $0,308 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ).



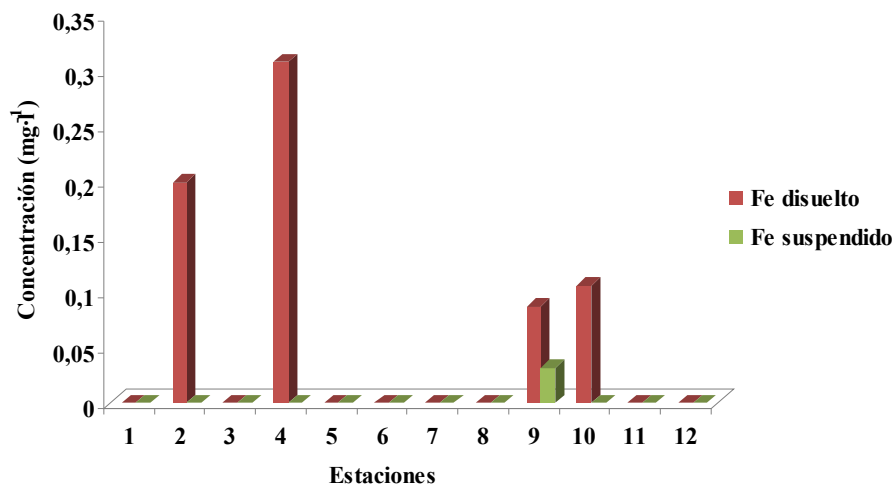


Figura 10. Distribución de Fe en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

En el valor máximo de la estación 4 parece influir la textura del sedimento, pues posee mayor contenido de limo, mientras que en los sedimentos de las estaciones 2, 9 y 10 predomina la textura arenosa.

Según Márquez (2005), estas concentraciones están relacionadas con la composición mineralógica de las rocas del golfo, mientras que la escasa resuspensión, característica de la época de sequía, pudo influir en la escasez de Fe en las demás estaciones. Koretsky *et al.* (2006) han demostrado que en verano, las concentraciones de hierro son más bajas.

Aranda *et al.* (1999) señalaron que el comportamiento del hierro está asociado al pH, a pH mayores de 8 está favorecida la precipitación, por lo tanto el Fe permanecerá en la fase sólida sin embargo, a pH menores, este elemento permanece en solución. Este podría ser el caso encontrado en el área de estudio, excepto en la estación 1.

El Fe en la fracción disuelta estuvo por debajo del límite de detección (<LD) en todas las estaciones, excepto en Guacarapo (estación 9), lo cual evidencia el predominio de partículas coloidales más grandes que 0,45  $\mu\text{m}$  en la zona. Según Hirose (2006), las especies metálicas bioactivas naturales y disueltas más importantes, como Fe, Cu y Zn, forman complejos con ligandos orgánicos.

Puede observarse que existe mayor retención de Fe en la zona oriental del saco. Esto sugiere aportes provenientes continente, arrastrados por la lluvia, cuando crece el río Cariaco, y probablemente aportes domésticos. Estas concentraciones disminuyen en el resto del ecosistema debido a la circulación de agua y su mayor capacidad de difusión de sustancias (Bucarito, 2009). Además, su condición anóxica no permite una mayor movilización de Fe oxidado hacia la fase geoquímica del sedimento (Man *et al.*, 2004; Romero, 2009).

En esta investigación, las concentraciones halladas estuvieron por debajo del valor máximo (1,299  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) encontrado por Bucarito (2009) en el agua intersticial de esa zona, en junio de 2007.

#### Manganeso (Mn)

Solo fue detectado manganeso en cuatro estaciones (Figura 11), con un mínimo de 0,044  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estaciones 4 y 8) y un máximo de 0,133  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 9).

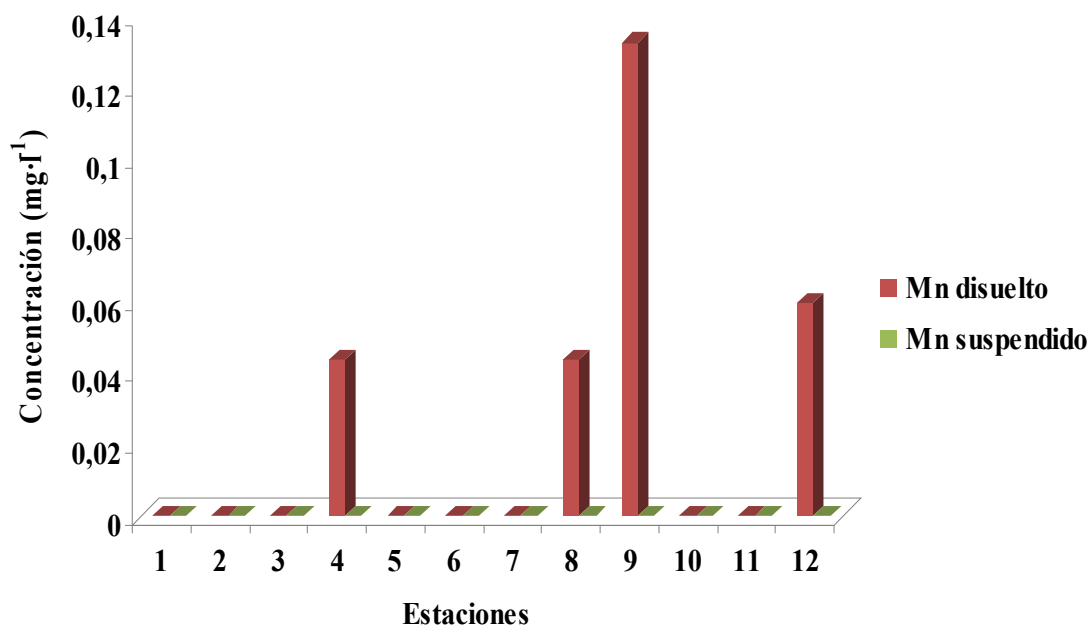


Figura 11. Distribución de Mn en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

El fraccionamiento evidenció que el Mn existente, al igual que el Cu, está asociado con coloides de tamaño mayor a 0,45  $\mu\text{m}$ . Por ello, en la fracción suspendida, sus concentraciones estuvieron por debajo del límite de detección (<LD).

En los sedimentos marinos hay cantidades apreciables de manganeso, en más de un estado de oxidación, y es muy reactivo en dichos ecosistemas, afectando el equilibrio de los metales pesados en tres formas: (a) adsorción de los metales en la superficie de los óxidos de Mn, (b) coprecipitación de los metales pesados en los compuestos de Mn en fase sólida, (c) por las reacciones redox. Por lo tanto, comprender la química de este metal puede ayudar a explicar la conducta química de otros metales en los ambientes marinos (Sadiq, 1992).

El Mn es fundamentalmente litogénico, está asociado al Fe, y su comportamiento depende de los mismos procesos que rigen el comportamiento del Fe (Márquez *et al.*, 2000). Estos investigadores explican que en ambientes acuáticos, el Mn disuelto es muy reactivo y presenta alta capacidad de adsorción al Fe y al material suspendido, en forma de óxidos coloidales, lo cual afecta el comportamiento de otros elementos dentro del ecosistema. Además su presencia en el agua intersticial depende de los procesos de solubilización del metal en los sedimentos (Bucarito, 2009). Dada la similaridad de la distribución de Mn, Fe y Zn, elementos definatorios de los sedimentos de las zonas costeras, confirman su procedencia continental. Sin embargo, pudieran existir pequeños aportes antropogénicos desde los poblados Pericantar y Guacarapo.

El valor mínimo de Mn total estuvo presente en las estaciones 4 y 8, con altos contenidos de arenas. En general, las concentraciones encontradas fueron menores a  $0,520 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  reportada por Bucarito (2009) en la misma zona, en junio, 2007, época más cálida. Man *et al.* (2004) señalaron que las concentraciones de Mn en el agua intersticial son controladas por la diagénesis, las altas temperaturas y el régimen redox sedimentario.

#### Níquel (Ni)

En la figura 12 está representada la escasa distribución de Ni en la zona. El Ni total estuvo entre  $0,012 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  y  $0,080 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estaciones 1, 4 y 5). En todas las estaciones, al igual que el Mn, el Ni suspendido estuvo por debajo del límite de detección, por lo tanto, el Ni está asociado al material detrítico particulado (suspendido). Dada la escasa presencia, puede asumirse que predomina en la fase sólida, aportada por la erosión de las formaciones geológicas

Este metal fue detectado en la zona más oriental del golfo, zona la más afectada por las descargas del río Carinicua. Como es afín con la materia orgánica, su concentración puede disminuir en el agua intersticial (Johnston, 1993).

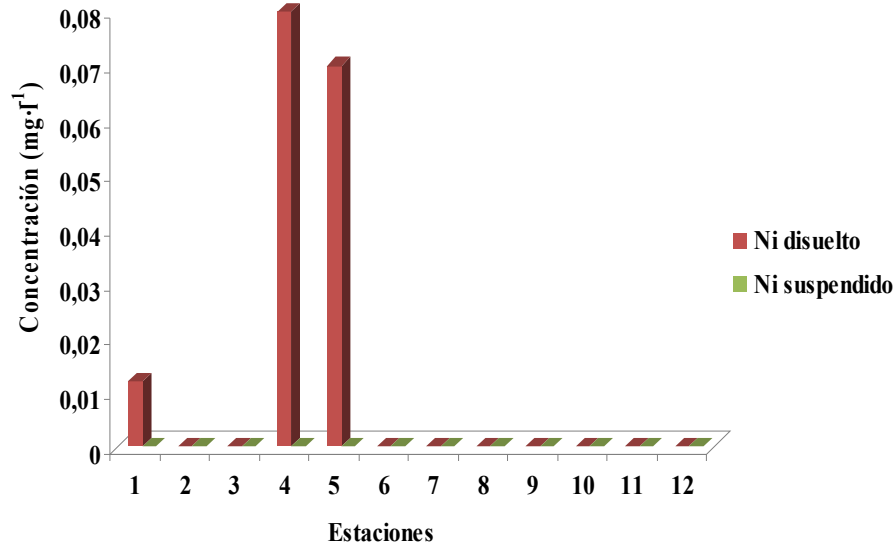


Figura 12. Distribución de Ni en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Los resultados obtenidos fueron inferiores a  $0,266 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , valor reportado por Bucarito (2009) para el agua intersticial de esa zona, en junio de 2007, y superiores al valor  $0,0035 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  encontrado por Botté *et al.* (2007) en el agua intersticial del estuario no contaminado de Bahía Blanca (Argentina), donde ensayos toxicológicos sobre *Thalassiosira curviseriata* revelaron una  $CL_{50}$  de  $0,095 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , la cual es mayor que las concentraciones encontradas en este estudio. Esto confirma su origen natural (litogénico).

Zinc (Zn)

El Zn es un metal contaminante muy común en los sedimentos. Su principal fuente en la zona costera es la actividad antropogénica. Este metal llega al mar por deposición atmosférica y por las descargas domésticas (Bucarito, 2009). La presencia de manglares influye en la acumulación de Zn, debido a que este tipo de vegetación actúa como trampa de sedimentos finos, donde pueden adsorberse fácilmente los metales (Man *et al.*, 2004).

El Zn fue detectado en las estaciones 1(oriente), 9 (Guacarapo) y 12 (Pericantar) (Figura 13), con valores que variaron entre 0,098 mg·l<sup>-1</sup> (estación 1) y 0,949 mg·l<sup>-1</sup> (estación 9), mientras que en la fracción suspendida, las concentraciones estuvieron por debajo del límite de detección.

Deuel y Holladay (1997) señalan que el Zn, generalmente, está presente en la naturaleza formando sulfuros, carbonatos, silicatos, óxidos. A un pH menor de 5, puede ser liberado de los carbonatos que se encuentran en la superficie del sedimento y pasar al agua intersticial. Esta no fue la situación encontrada en esta investigación porque en todas las estaciones el pH estuvo por encima de 7.

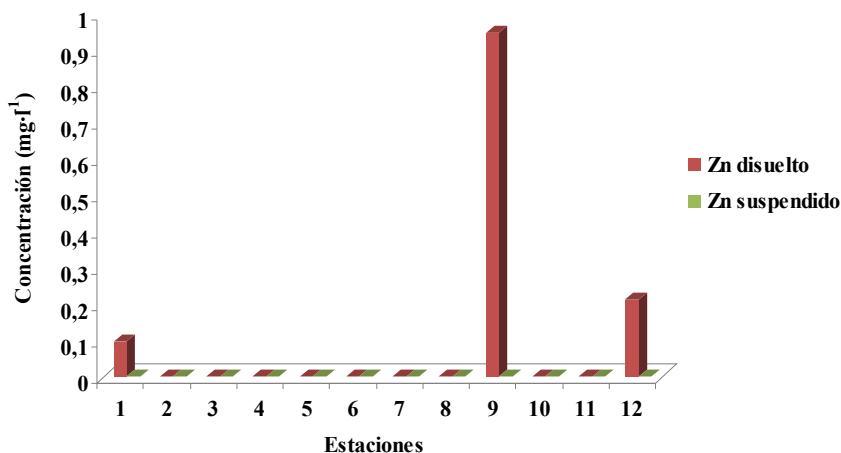


Figura 13. Distribución de Zn en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Las concentraciones encontradas revelan su origen natural. Este metal puede formar quelatos orgánicos, lo cual puede explicar su baja concentración en el agua intersticial (Man *et al.*, 2004).

Las concentraciones de Zn encontrado en los sedimentos de las estaciones 9 y 12 fueron mayores a  $0,258 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , valor reportado por Bucarito (2009) para el agua intersticial de esa zona, en Junio de 2007, mientras que en la estación 1 fue menor a  $0,258 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , valor reportado por Bucarito (2009) para el agua intersticial de esa zona, en Junio de 2007.

Probablemente, la escasa presencia de Zn en el agua intersticial durante abril 2008 puede ser debida a las menores temperaturas respecto a junio 2007, lo cual pudo ocasionar una disminución en la rapidez de las reacciones diagenéticas. Respecto a esto, Man *et al.* (2004) encontraron el mismo comportamiento en el agua intersticial de un humedal en Hong Kong, para el cual reportaron concentraciones superiores a las encontradas en este estudio ( $4,238 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) en verano, y las mayores concentraciones encontradas en invierno, las atribuyeron a la disminución de rapidez de las reacciones diagenéticas cuando las temperaturas disminuyen.

#### Cadmio (Cd)

Generalmente, en el agua intersticial predomina el Cd en forma inorgánica, fundamentalmente como cloruros. Byrne *et al.* (1988) explican que el 97% del Cd en el agua marina forma complejos con cloro, predominantemente  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_2^0$  y  $\text{CdCl}_3^-$ . En los sistemas acuáticos, el Cd es principalmente absorbido por los organismos directamente del agua en su forma Cd (II) (Sarabia, 2000). Este metal no fue detectado en ninguna de las estaciones de estudio.

En Junio de 2007, Bucarito (2009) encontró Cd en una sola estación del saco, e indicó que en los sedimentos marinos, la adsorción de Cd es fuertemente influenciada por el contenido de materia orgánica y carbonatos.

### Cromo (Cr)

El cromo está ampliamente distribuido en la naturaleza en múltiples estados de oxidación, influenciado y controlado por los cambios redox. Los desechos industriales y urbanos con Cr constituyen un significativo aporte contaminante y tóxico a los ambientes marinos. Una vez allí, puede absorberse en el material orgánico existente en los sedimentos, dada la fácil acomplejación del Cr (III) con compuestos orgánicos (Nriagu y Nieboer, 1988; Sadiq, 1992).

En el área de estudio, la distribución del Cr fue uniforme. Su concentración total varió desde  $0,154 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (Espín, estación 6) hasta  $0,237 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (Pericantar, estación 12). El Cr suspendido estuvo entre  $0,001 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 8) y  $0,048 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 12), y el cromo disuelto varió desde  $0,154 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (Espín, estación 6) hasta  $0,200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estaciones 3 y 7).

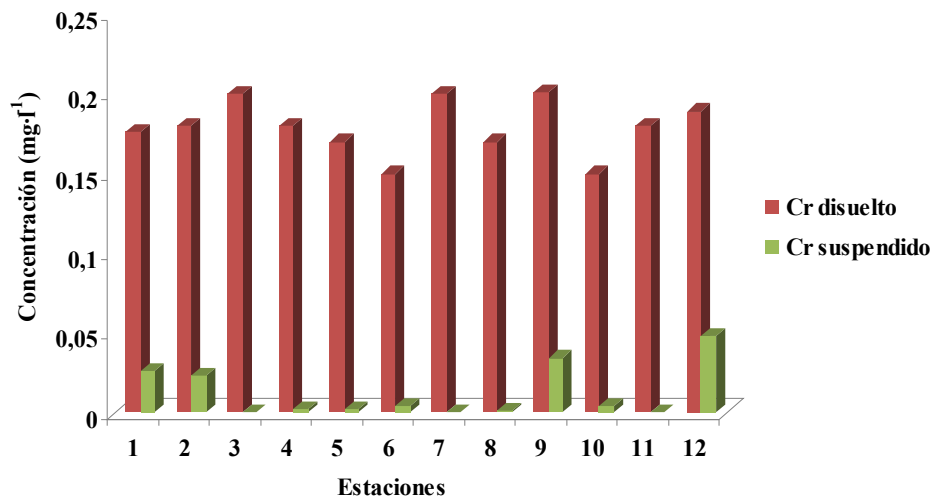




Figura 14. Distribución de Cr en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

La figura 14 muestra el predominio de cromo en la materia disuelta, lo cual denota su poca afinidad con partículas coloidales mayores que  $0,45\mu\text{m}$ .

Probablemente, sus concentraciones están asociadas a las características sedimentarias y mineralógicas de la zona, pues el cromo total covarió muy bien con la fracción arena. Además, en aguas marinas, la movilización del Cr a la fase líquida está favorecida por la oxidación natural del mismo (Arauzo *et al.*, 2003). El cromo disuelto no presentó ninguna correlación significativa.

Arauzo *et al.* (2003) señala que este metal precipita y adsorbe sobre partículas en suspensión y sedimentos, debido a la química medioambiental de los compuestos de cromo, la cual incluye procesos de oxidación-reducción, reacciones de precipitación-solubilización y fenómenos de adsorción-desorción.

Las concentraciones halladas fueron superiores a las informadas por Botté *et al.* (2007) para el agua intersticial del estuario Bahía Blanca en Argentina ( $0,0094\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) y por Man *et al.* (2004) en el agua intersticial de los sedimentos de Mai Po en China ( $0,121\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), ambos no contaminados, sin embargo, estos resultados fueron inferiores que la  $CL_{50}$  del Cr en 96 h para *Palaemonetes pugio*, la cual estuvo entre  $0,5$  y  $1,0\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (Doughtie y Ranga, 1984).

#### Aluminio (Al)

La concentración total de Al estuvo entre  $0,160\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (San Rafael, estación 7) y  $0,698\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (Chiguana, estación 2). El Al suspendido estuvo entre  $0,005\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 7) y  $0,593\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 2), mientras que el Al disuelto varió entre  $0,105\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 2) y  $0,500\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  en el centro (estación 10).

El Al fue el elemento más abundante en el área de estudio, y mostró afinidad por las partículas de tamaño menor a  $0,45 \mu\text{m}$ , pues no hubieron grandes diferencias entre las concentraciones total y disuelta (Figura 15), es decir, está asociado con coloides muy pequeños, probablemente proviene de aluminosilicatos del material detrítico del continente, muy abundante en la zona. Este elemento es uno de los más abundantes en la corteza terrestre, donde está combinado con oxígeno, flúor, sílice, etc., y está presente en las arcillas (Nordman y Berlin, 1996)

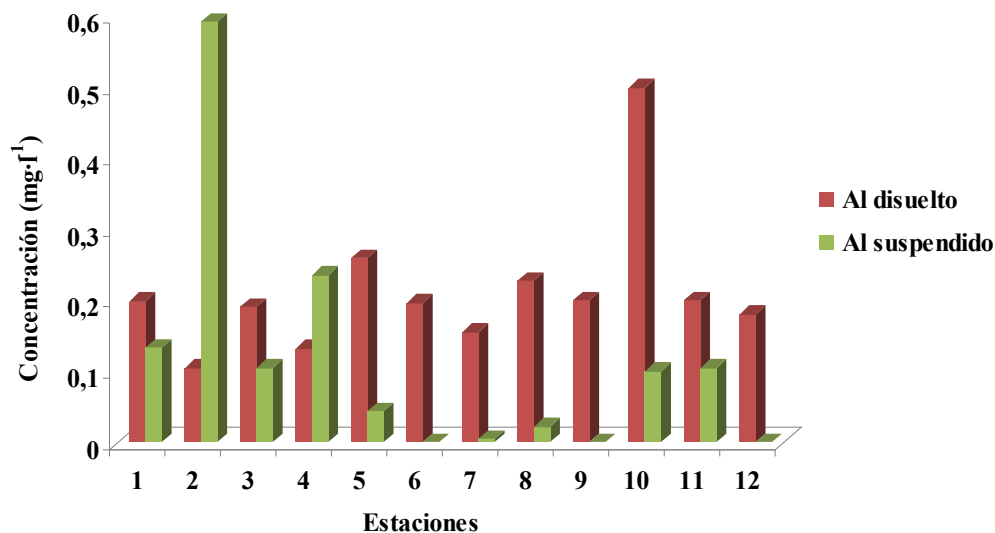


Figura 15. Distribución de Al en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

En las fracciones total y disuelta, no hubo correlación significativa entre el Al y el carbono orgánico, pero sí entre el Al y el Cr disueltos, confirmando su origen natural (Nordman y Berlin, 1996), dada la abundancia de aluminosilicatos en la zona (Quintero *et al.*, 2006).

En todas las estaciones, el Al presentó un comportamiento contrario al reportado por Bucarito (2009) para el agua intersticial de la misma zona en Junio de 2007 ( $0,530 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), donde las concentraciones halladas fueron más altas y habían mayores temperaturas.

### Plomo (Pb)

El plomo es un metal muy utilizado para la fabricación de tuberías, materiales de construcción, soldaduras, pinturas decorativas, materiales explosivos, baterías, como aditivo de la gasolina y anticorrosivos (Demayo *et al.*, 1984; Moore y Ramammorthy, 1984; Sadiq, 1992). En el medio ambiente, sus concentraciones están principalmente asociadas con el material detrítico particulado, predominando la forma inorgánica, muy tóxica y contaminante (Fuentes, 1998).

La distribución de plomo total fue bastante uniforme (Figura 17). El Pb total varió entre  $0,033 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 8) y  $0,055 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 9) mientras que el Pb suspendido estuvo entre  $0,001 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estaciones 6 y 8) y  $0,016 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 1). Al obtener el plomo en la fracción disuelta, sus valores variaron entre  $0,032 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 8) y  $0,054 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 11). Estos resultados demuestran que este metal predomina en la fracción disuelta, y muy poco está presente en la fracción suspendida.

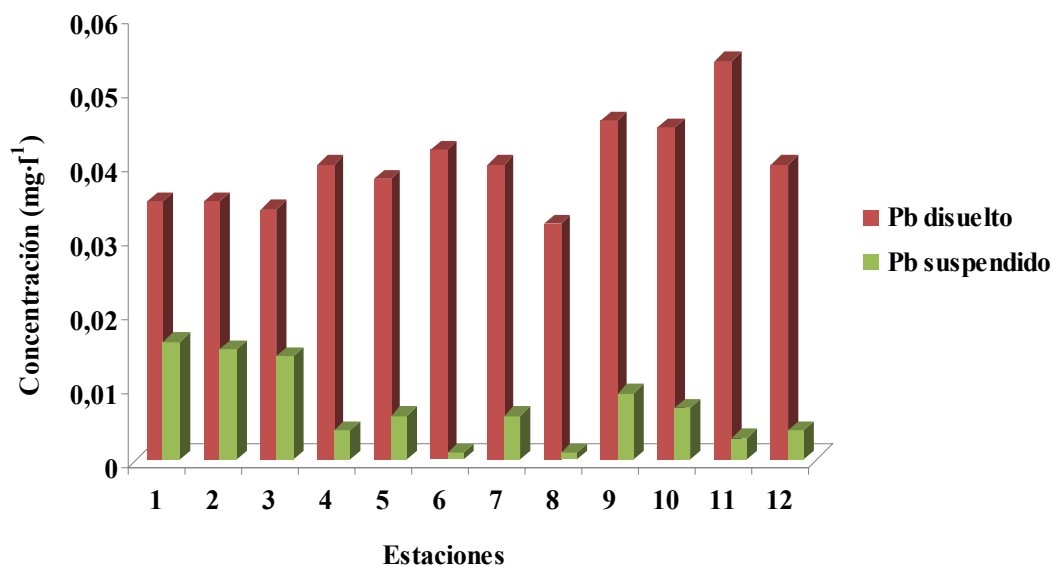


Figura 16. Distribución de Pb en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Las concentraciones de la fracción disuelta correlacionaron muy bien con carbono orgánico, indicando probablemente que está asociado con coloides o partículas orgánicas de tamaño muy pequeño ( $<0,45\mu\text{m}$ ). No hubo correlación importante para el plomo con ningún metal, textura u otro parámetro incluido en la matriz de correlación. Esto parece indicar un origen exógeno.

Probablemente, una fracción de Pb proviene de las emisiones hacia la atmósfera de vehículos automotores terrestres y marítimos, cae por efecto de gravedad y es depositada en los sedimentos. Además cabe resaltar que las concentraciones más altas fueron registradas en las áreas aledañas a centros poblados, indicando los aportes domésticos. Aún así, en ninguna estación el plomo total superó la concentración mínima ( $0,066 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) reportada por Bucarito (2009) para el agua intersticial de los sedimentos del saco, en Junio de 2007.

En todas las estaciones, las concentraciones resultaron inferiores a la concentración máxima ( $0,1056 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) reportada por el estudio realizado por Man *et al.* (2004) en el agua intersticial de un humedal no contaminado, en Hong Kong, y mayores al reportado por Nayar *et al.* (2004) para el agua no contaminada del estuario de Ponggol, en Singapur ( $0,02 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Los valores de Pb reportados en este estudio, son significativamente más bajos que la  $CL_{50}$  (96 h) para *Chasmagnathus granulata* en estudios realizados al agua intersticial del estuario Bahía Blanca (Argentina), la cual fue de  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , concentración no peligrosa desde el punto de vista medioambiental.

#### Azufre (S)

El azufre es un parámetro de estudio que permite catalogar la capacidad reductora de los sedimentos marinos y estimar su degradación. Generalmente, sus valores más altos están en los ecosistemas donde los sedimentos contienen poco  $\text{CaCO}_3$  y abundante materia orgánica (Bonilla & González, 1992; Bonilla, 1993; Fuentes *et al.*, 1998; Aranda, 1999).

En ambientes óxicos y anóxicos pueden encontrarse diferentes especies químicas importantes como:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{S}_2^{2-}$ , las cuales afectan la química de los metales en concentraciones trazas (Sadiq, 1992).

La concentración de S (Figura 17), de manera similar al Al, fue uniforme y abundante en localidades donde predominan las partículas sedimentarias más finas (estaciones 3, 4, 5, 7 y 8). Sus concentraciones totales variaron desde  $221 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 1) hasta  $793 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 8), La fracción predominante fue la suspendida, la cual varió entre  $79 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 3) y  $398 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 4), mientras que el S disuelto varió desde  $277 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (estación 4) hasta  $358 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

(estación 12), superando al disuelto sólo en las estaciones 4 (costa norte), 6 (Espín) y 8 (centro).

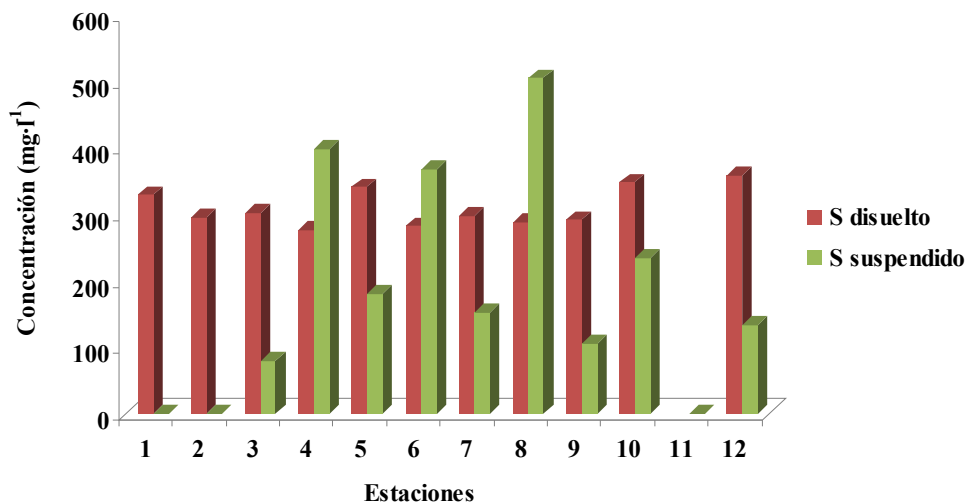


Figura 17. Distribución de S en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Las máximas concentraciones de S suspendido estuvieron presentes en las estaciones 4, 6 y 8. Romero (2009), comprobó que los sedimentos del saco poseen un alto contenido de azufre, y presentan condiciones euxínicas (condiciones anóxicas-sulfídicas) y reductoras, consecuencia de la oxidación de la materia orgánica y la sulfato reducción de los sedimentos, donde es liberado  $H_2S$ , hay agotamiento total de oxígeno y aumentan las condiciones reductoras (Romankevich, 1984). Por otro lado, Sadiq (1992) explicó que la formación de azufre es esencialmente biogénica, controlada por las poblaciones de bacterias sulfato-reductoras y por la calidad y cantidad de materia orgánica que se deposita en los ambientes anóxicos del agua y de los sedimentos.

En la fracción total, el S estuvo relacionado negativamente con Pb y Cr. En la fracción disuelta sólo se relacionó bien con Al. Esto puede indicar que la especie predominante de S son los sulfatos. Romero (2009) indicó como posibles fuentes de

azufre en los sedimentos del saco, los minerales solubles de sulfatos y el sulfato disuelto en el agua del mar, el cual precipita debido al aumento de la tasa de evaporación, además señaló que la difusión de las especies reducidas de azufre y sus productos de oxidación en el sedimento superficial, puede indicar un incremento de la concentración de sulfato en el agua de poro del sedimento.

Aunque no hubo correlación entre S y carbono orgánico, la máxima concentración de S coincidió con una de las concentraciones máximas de carbono orgánico; sin embargo las estaciones 1 y 2, con menor contenido de carbono orgánico, presentaron el más bajo contenido de S. Este comportamiento fue observado por Romero (2009), en el sedimento, lo cual parece indicar que la disponibilidad de S en el ecosistema y, probablemente, la naturaleza y el contenido de materia orgánica, son determinantes en la sulfurización y piritización involucrados en los sistemas sedimentarios (Billon *et al.*, 2001).

### Relación metal-azufre ( $\Sigma M_d/S$ )

La tabla 10 muestra el contenido de azufre, el cual fue mucho mayor al contenido de metales potencialmente tóxicos presentes, excepto en Guacarapo (estación 9) y Pericantar (estación 12).

Tabla 10. Concentración total ( $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) de metales presentes en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco y su relación con la concentración de azufre.

Estación	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	$\Sigma M_d$	S	$\Sigma M_d/S$
1	0,25	3,89	0,20	-	1,50	5,83	6,89	0,85
2	0,24	3,90	-	-	-	4,15	8,79	0,47
3	0,23	3,85	-	-	-	4,08	11,88	0,34
4	0,21	3,50	1,36	-	-	5,08	21,05	0,24
5	0,21	3,31	1,19	-	-	4,71	16,25	0,29
6	0,20	2,96	-	-	-	3,16	20,27	0,16
7	0,22	3,85	-	-	-	4,07	14,03	0,29

8	0,16	3,29	-	-	-	3,45	24,73	0,14
9	0,27	4,52	-	-	14,51	19,30	12,38	1,56
10	0,25	2,96	-	-	-	3,21	18,18	0,18
11	0,25	3,46	-	0,58	-	4,29	15,84	0,27
12	0,21	4,56	-	1,61	32,57	38,95	15,31	2,54

Esto probablemente indica que la mayoría de los metales están precipitados como sulfuros, quedando muy pocos en el agua intersticial. Romero (2009) indicó que el proceso de reducción de sulfato y la posterior formación de sulfuros metálicos son procesos predominantes en los sedimentos del saco. Los valores más altos para esta relación se hallaron en la materia disuelta de todas las estaciones (Tabla 11).

Tabla 11. Concentración ( $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) de los metales disueltos en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco y su relación con la concentración de azufre.

Estación	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	$\Sigma M_d$	S	$\Sigma M_d/S$
1	0,17	3,39	-	-	-	3,55	6,33	0,56
2	0,17	3,46	-	-	-	3,63	5,69	0,64
3	0,16	3,85	-	-	-	4,01	5,81	0,69
4	0,19	3,46	-	-	-	3,65	5,33	0,69
5	0,18	3,27	-	-	-	3,45	6,56	0,53
6	0,20	2,89	-	-	-	3,09	5,42	0,57
7	0,19	3,85	-	-	-	4,04	5,71	0,71
8	0,15	3,27	-	-	-	3,42	5,54	0,62
9	0,22	3,87	-	-	-	4,09	5,62	0,73
10	0,22	2,89	-	-	-	3,10	6,69	0,46
11	0,26	3,46	-	-	-	3,72		
12	0,19	3,64	-	0,11	-	4,58	6,89	0,67

Los metales tóxicos presentes en el agua intersticial (generalmente iones bivalentes de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Hg, Zn) pueden reaccionar con los sulfuros de Fe del sedimento para formar sulfuros metálicos muy insolubles. Esto hace que la concentración de los metales en el agua intersticial disminuya (Johnston, 1993). Respecto a esto, Romero (2009) encontró la mayor fracción de azufre en los



sedimentos del saco, asociada a sulfuros metálicos, y resaltó que dichos sulfuros disminuyen la toxicidad del ambiente.

Por otra parte, la relación metal-azufre indica que los metales pesados reducen su toxicidad cuando su concentración es igual o menor a la de azufre. Si la relación  $\Sigma[M_d]/[S]$  es menor que uno, los metales no son biodisponibles para los organismos. Ankley *et al.* (1991) reportaron una disminución en la toxicidad y bioacumulación de Ni y Cd en *Hyalella azteca* y *Lumbriculus variegatus* cuando la relación  $\Sigma M_d/S$  fue menor que uno. Señalaron que dicha relación puede utilizarse para estimar la toxicidad de los metales en el agua intersticial y sus criterios de calidad.

Campana *et al.* (2005) exponen que la biodisponibilidad de los metales presentes en los sedimentos puede predecirse siguiendo Criterios de Calidad de Sedimentos (CCS) basados en los CUTAI y sulfuros.

### **Criterios de unidades tóxicas para el agua intersticial (CUTAI)**

El cálculo de unidades tóxicas y el estudio de sus efectos biológicos en el agua intersticial, son muy importantes en las evaluaciones ecotoxicológicas (*Environment Canada*, 1999). Este tipo de datos resulta más visual y práctico para las evaluaciones ambientales, pues el valor numérico incrementa con el aumento de la toxicidad (USEPA, 1993).

En las fracciones total y disuelta de todas las estaciones, los valores de CUTAI para todos los metales fueron superiores a la unidad (Tablas 12 y 13), excepto el Cu disuelto en Pericantar (estación 12), el cual presentó un valor de 0,65.

Respecto a estos resultados, Campana *et al.* (2005) explican que la teoría del criterio de calidad de sedimentos (CCS) supone que el agua intersticial está en

equilibrio con el sedimento. Si el sedimento es anóxico y por tanto tóxico, el agua intersticial no satisface los criterios de calidad estándar, y aunque se considere la biodisponibilidad de metales pesados en el agua intersticial, esto no significa que el sedimento sea tóxico, ya que los CUTAI no están expresados en base a la actividad, sino en una aproximación a esta condición (Valor de Toxicidad Crónica, VTC). Esta situación fue confirmada con los bioensayos de toxicidad. Aunque los sedimentos superan los CCS, no reflejaron respuestas tóxicas positivas significativas.

A continuación se muestran los valores de CUTAI calculados para Pb, Cr, Zn, Ni y Cu.

Tabla 12. Concentración total ( $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) de los metales tóxicos presentes en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco y su relación con los valores crónicos establecidos por la NOAA.

Estación	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	CUTAI <sub>Pb</sub>	CUTAI <sub>Cr</sub>	CUTAI <sub>Ni</sub>	CUTAI <sub>Cu</sub>	CUTAI <sub>Zn</sub>	$\Sigma\text{CUTAI}$
1	0,25	3,89	0,20	-	1,50	6,30	4,04	1,46	-	1,21	13,01
2	0,24	3,90	-	-	-	6,17	4,06	-	-	-	10,23
3	0,23	3,85	-	-	-	5,93	4,00	-	-	-	9,93
4	0,21	3,50	1,36	-	-	5,43	3,64	9,76	-	-	18,83
5	0,21	3,31	1,19	-	-	5,43	3,44	8,54	-	-	17,41
6	0,20	2,96	-	-	-	5,06	3,08	-	-	-	8,14
7	0,22	3,85	-	-	-	5,68	4,00	-	-	-	9,68
8	0,16	3,29	-	-	-	4,07	3,42	-	-	-	7,49
9	0,27	4,52	-	-	14,51	6,79	4,70	-	-	11,72	23,21
10	0,25	2,96	-	-	-	6,42	3,08	-	-	-	9,50
11	0,25	3,46	-	0,58	-	6,30	3,60	-	11,94	-	21,83
12	0,21	4,56	-	1,61	32,57	5,43	4,74	-	32,90	26,30	69,37

Tabla 13. Concentración ( $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) de los metales tóxicos disueltos en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco y su relación con los valores crónicos establecidos por la NOAA.

Estación	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	CUTAI <sub>Pb</sub>	CUTAI <sub>Cr</sub>	CUTAI <sub>Ni</sub>	CUTAI <sub>Cu</sub>	CUTAI <sub>Zn</sub>	$\Sigma\text{CUTAI}$
1	0,17	3,39	-	-	-	4,32	3,52	-	-	-	7,84
2	0,17	3,46	-	-	-	4,32	3,60	-	-	-	7,92
3	0,16	3,85	-	-	-	4,20	4,00	-	-	-	8,20
4	0,19	3,46	-	-	-	4,94	3,60	-	-	-	8,54
5	0,18	3,27	-	-	-	4,69	3,40	-	-	-	8,09
6	0,20	2,89	-	-	-	5,19	3,00	-	-	-	8,19
7	0,19	3,85	-	-	-	4,94	4,00	-	-	-	8,94
8	0,15	3,27	-	-	-	3,95	3,40	-	-	-	7,35
9	0,22	3,87	-	-	-	5,68	4,02	-	-	-	9,70
10	0,22	2,89	-	-	-	5,56	3,00	-	-	-	8,56
11	0,26	3,46	-	-	-	6,67	3,60	-	-	-	10,27
12	0,19	3,64	-	0,03	-	4,94	3,78	-	0,65	-	8,72

### Evaluación de la toxicidad aguda con *Artemia salina*

Luego de la exposición de los nauplios de *Artemia salina* a las diferentes concentraciones de agua de poro (100, 50 y 25%), la localidad de Muelle de Cariaco (estación 3) resultó ser la única en donde se registró mortalidad.

Tabla 14. Mortalidad de *Artemia salina*, en diferentes concentraciones del agua intersticial (100, 50 y 25%) de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco (n = 3).

Estación	100%	50%	25%	Control negativo*
	X	X	X	X
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	1	0	0	0
4	0	0	0	0
5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	0	0	1	0
10	0	0	0	0
12	0	0	0	0

\*Agua de mar artificial.

X: media de nauplios muertos.

Estos bioensayos fueron realizados para estimar la cantidad de material potencialmente activo que posee un efecto sobre el organismo utilizado. Los organismos bentónicos son los más utilizados en los test de toxicidad, porque están en contacto íntimo con el sedimento (Del Valls y Conradi, 2000).

La tabla 14 evidencia que las concentraciones de sustancias existentes en el agua intersticial del ecosistema no son perjudiciales, ya que no se registró mortalidad relevante de los nauplios. Por otra parte, el efecto letal de los metales pesados en el agua intersticial no depende sólo de su concentración en la misma, sino de su biodisponibilidad (Campana *et al.*, 2005). Muchos experimentos sugieren que los efectos biológicos están correlacionados con la actividad del metal divalente, la única forma biodisponible (Johnston, 1993).

El uso del control positivo certificó que los nauplios utilizados eran adecuados para llevar a cabo la prueba, pues a medida que fue aumentada progresivamente la concentración del mismo, las  $CL_{50}$  para el DSS y el  $ZnSO_4$  fueron 27,53 y 50  $mg \cdot l^{-1}$ , respectivamente.

Un estudio realizado por Sanguinetti (2009) para estimar la supervivencia de *Artemia salina* en el extracto de la fase sólida del sedimento superficial, no reveló mortalidad de los nauplios, en ninguna de las concentraciones de los extractos utilizados, e indicó que los metales tóxicos presentes en los sedimentos del saco del Golfo de Cariaco no representan un riesgo para los organismos que allí viven. Además, corroboró que independientemente de la concentración total de los metales en los sedimentos, es necesario que estos se encuentren biodisponibles para tener algún efecto letal en los organismos.

### **Evaluación del porcentaje de hemólisis del agua intersticial**

La hemólisis es la ruptura o lisis de la membrana del eritrocito, que provoca la liberación de la hemoglobina (McKenzie, 2000) y causada por los efectos osmóticos del agua y otros mecanismos (Lockard y Schwartz, 2007).

En la superficie de la membrana de los eritrocitos existen grupos de moléculas que caracterizan a los grupos sanguíneos, es decir, distingue las células de la sangre en diversos tipos. La mayoría de las sustancias del grupo sanguíneo están compuestas por carbohidratos ligados a una proteína y, generalmente, la estructura química del carbohidrato determina el tipo específico de la sangre (Lockard y Schwartz, 2007).

Al poner en contacto la suspensión sanguínea con las diluciones de agua intersticial, se obtuvieron porcentajes de hemólisis que variaron entre 0,37% en Rincón Hondo (estación 11) y 3,38% en Guacarapo (estación 9). En Pericantar (estación 12), La Peña (estación 5) y el centro (estación 10) fue observada una actividad hemolítica del agua intersticial entre 1,64 y 2,6%.

Los resultados fueron menores al obtenido para la hemólisis total (tubo 0) de los glóbulos rojos (99,81%) y mayores 0,68% de hemólisis espontánea (tubo 10), excepto en las estaciones 2, 3 y 11 (Tabla 15). Sin embargo, este efecto es muy pequeño (<3,5%).

Tabla 15. Porcentajes (%) de hemólisis obtenidos para muestras con tres porcentajes diferentes de agua intersticial.

Estación	Concentración de agua intersticial (%)		
	25	50	100
1	0,25	0,42	0,75
2	0,06	0,25	0,56
3	0,09	0,37	0,56
4	0,62	0,68	1,00
5	0,91	1,37	1,80
6	0,56	1,00	1,18
7	0,65	0,73	1,27
8	0,54	0,71	0,97
9	2,03	3,19	3,38
10	0,68	0,59	1,64
11	0,19	0,27	0,37
12	1,00	1,70	2,63

Los mayores porcentajes de hemólisis, en Guacarapo (estación 9) y Pericantar (estación 12), coinciden con valores altos del CUTAI para Zn (Tabla 12) y valores altos de la relación  $M_d/S$  (Tabla 10), lo cual parece ser consecuencia de la mayor presencia de metales en dichas zonas, proveniente de los residuos domésticos (algunos contentivos de jabones y detergentes) derivados de esos poblados. Por ejemplo, el amplio uso de desinfectantes está originando un importante factor de riesgo debido a la desinfección en el entorno de la salud pública, pues estos desinfectantes pasan al agua y llegan a zonas fluviales, donde pueden ejercer efectos perjudiciales debido a sus características tóxicas y peligrosas (Bartolomé *et al.*, 2007).

En la tabla 15 y la figura 18, se observa el aumento progresivo del porcentaje de hemólisis a medida que aumenta la concentración de agua intersticial en cada muestra.

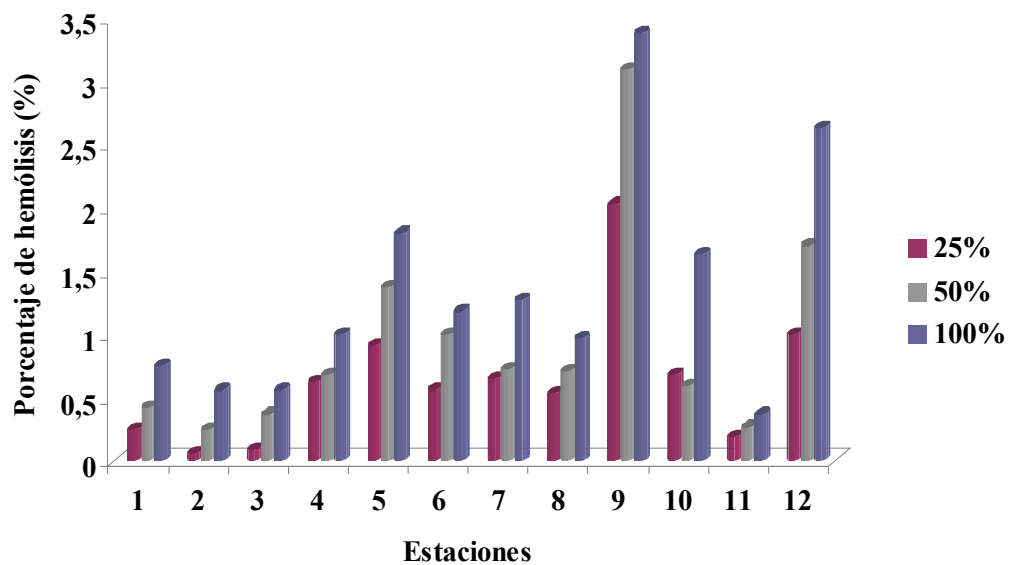


Figura 18. Porcentajes de hemólisis ejercida en muestras de suspensión sanguínea al 5%, por el agua intersticial del saco del Golfo de Cariaco a concentraciones diferentes (100, 50 y 25%).



## CONCLUSIONES

En el ecosistema, los resultados demuestran el origen predominantemente natural de los metales. Los metales potencialmente tóxicos mostraron concentraciones bajas. Aunque el criterio de unidades tóxicas superó la unidad, estas concentraciones no provocaron respuestas tóxicas positivas.

En la fracción total Cr y Pb estuvieron presentes en todas las estaciones, Ni, Zn sólo en dos puntos de muestreo, Cu en una y Cd no fue detectado. En la fracción disuelta, solamente Pb y Cr fueron encontrados en todas las estaciones y Cu en una sola estación. Los demás metales tóxicos no fueron detectados o estuvieron presentes en concentraciones menores que el límite de detección, como fue el caso de la fracción suspendida, la cual se evidenció en todos los metales excepto Ni, Zn y Mn.

El Cr fue el metal más abundante y sus concentraciones, en el área, fueron prácticamente homogéneas. Sus concentraciones en la fracción suspendida estuvieron muy asociadas con la fracción arena, mientras que la fracción disuelta mostró asociación positiva con partículas orgánicas.

El Pb, proveniente de las emisiones de vehículos, predomina en la fracción disuelta, formando complejos orgánicos.

Las mayores concentraciones de los elementos estudiados fueron encontradas en la región oriental, y en los sedimentos de la costa norte. Pb, Cr, S y Al fueron más concentrados en la fracción disuelta, mientras que Fe y Ni en la fracción suspendida.

La sumatoria de las concentraciones de metales potencialmente tóxicos fueron menores que la concentración de azufre.

## BIBLIOGRAFÍA

Ahumada, R. 1991. Balance asimétrico del carbón orgánico particulado (COP) en la Bahía de Concepción, Chile. *Revista Biología Marina* 26(2): 233-251.

Ankley, G.; Di Toro, D. y Berry, W. 1996. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15: 2056-2066.

Ankley, G. T.; Phipps, G. L.; Leonard, E. N.; Benoit, D. A.; Mattson, V. R., Kosian, P. A.; Cotter, A. M.; Dierkes, J. R.; Hansen, D. J.; and Mahoney, J. D. 1991. Acid volatile sulfide as a factor in mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10: 1299-1307.

Aranda, S. 1999. Condiciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Ensenada Grande del Obispo. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Arauzo, M.; Rivera, M.; Valladolid, M.; Noreña, C. y Cedenilla, O. 2003. Contaminación por cromo en el agua intersticial, en el agua del cauce y en los sedimentos del río Jarama. *Limnetica*, 22(3-4): 87-100.

Bartolomé, M.; Rodríguez, F. y Sánchez, S. 2007. Valoración de la toxicidad aguda de biocidas utilizados en ambientes de la vida privada y la salud pública sobre *Artemia franciscana*. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 3(1): 90-97.

Ben-Yaakov, S. 1973. pH buffering of pore water of recent anoxic marine sediments. Department of Geology, University of California, Los Angeles. *Limnology and Oceanography*, 18(1): 86-87.

Billon, G. y Boughriet, A. 2001. Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation. *Marine Geology*, 123: 73-86.

Bonilla, J. 1993. *Características Hidrogeoquímicas: Comportamiento Multivariante en el Bioecosistema Marino Costero de Jose, Edo. Anzoátegui, Venezuela*. Trab. Asc. Prof. Titular, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 231 pp.

Bonilla, J. y González, C. 1992. Algunos aspectos geoquímicos y características químicas en los sedimentos de la Laguna de Píritu, Estado Anzoátegui, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente*, 31 (1y2): 12-23.

Botté, S.; Freije, H. y Marcovecchio, J. 2007. Dissolved heavy metal (Cd, Pb, Cr, Ni) concentrations in surface water and porewater from Bahía Blanca estuary tidal flats. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 79: 415–421.

Botello, A.; Ponce, G.; Toledo, A.; Díaz, G. y Villanueva, S. 1996. Ecología, recursos costeros y contaminación en el Golfo de México. En: *Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. Botello, A.; Rojas, J.; Benítez, J.; Zárata, D. (eds). Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie científica, Golfo de México. Págs. 56-66.

Bucarito, J. 2009. Evaluación de la capacidad de los hidrogeles de poliacrilamida para absorber metales del agua intersticial de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Burton, E.; Bush, T. y Sullivan, L. 2006. Fractionation and extractability of sulfur, iron and trace elements in sulfidic sediments. *Chemosphere*, 64: 1421-1428.

Byrne, R. H.; Kemp, L. R. y Cantrell, K. J. 1988. The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater. *Marine Chemistry* 25: 163-181.

Campana O.; Rodríguez, A. y Blasco, J. 2005. Biodisponibilidad de metales pesados en el Estuario del Río Guadalete (SO Península Ibérica) *Ciencias Marinas*, 31(1B): 135-136.

Carr, R. y Nipper, M. 2001. Summary of SETAC technical workshop pore water toxicity testing biological, chemical, and ecological considerations with review of methods and applications, and recommendations for future areas of research. *SETAC*. Pág. 26.

Castellar, F. 2004. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales del Golfo de Santa Fe, Estado Sucre, Venezuela. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Chester, R. 2000. *Marine Geochemistry*. Londres. Blackwell Science.

David, J. y Phillips, H. 1995. The chemistry and environmental fates of trace metals and organochlorines in aquatic ecosystems. *Marine Pollution* 31(12): 4-12.

Del Valls, T. y Conradi, M. 2000. Avances en ecotoxicología marina: comparación entre tests de laboratorio y estudios *in situ* para la evaluación de la calidad ambiental de los sedimentos. *Ciencias Marinas*, 26(1): 39-64.

Demayo, A.; Taylor, M. C.; Taylor, K. W. y Hodson, P. V. 1984. Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife, and live-stock. *CRC Crit. Revista Environmental. Control*, 12: 257-305.

Deuel, L. y Holliday. 1997. *Soil remediation for the petroleum extraction industry*. Segunda edición. Pennwell editors. Oklahoma.

Doughtie D. y Ranga K. 1984. Histopathological and ultrastructural changes in the antennal gland, midgut, hepatopancreas, and gill of grass shrimp following exposure to hexavalent chromium. *Invertebrados Pathology*, 43: 89-108.

Environment Canada. 1999. *Guidance Document on Application and Interpretation of Single-species Tests in Environmental Toxicology*, Ottawa: Method Development and Application Section, Environmental Technology Centre, EPS 1/RM/34.

Fones, G. y Davidson, W. 2001. High resolution metal gradients measured by in situ DGT/DETdeployment in Black Sea sediments using an autonomos benthic lander. *Limnology and Oceanography*, 46(4): 982-988.

Fuentes, M. 1998. Condiciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Chacopata, Estado Sucre, Venezuela. Tesis de Post-Grado (MSc. Oceanografía Química). Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

García, P. 2002. Estado actual de la contaminación por metales pesados y pesticidas organoclorados en el Parque Natural de Monfragüe. Servicio de publicaciones.

Universidad de Extremadura. Facultad de Veterinaria. Departamento de Medicina y Sanidad Animal. Pág. 94.

González, C. 1987. Condiciones hidrogeoquímicas de la Laguna de Píritu-Venezuela. Tesis de Post-grado (MSc. Oceanografía Química). Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Grout, H.; Wiesner, M. y Bottero J. 1999. Analysis of colloidal phases in urban stormwater runoff. *Environmental Science and Technology*, 33: 831-838.

Gutiérrez, E.; Villaescusa, J. y Arreola, A. 1999. Bioacumulación de metales en mejillones de cuatro sitios selectos de la región costera de Baja California. *Ciencias Marinas*, 25(4): 557-578.

Hernández, S.; Franco, C. y Herrera C. 2008. Carbono orgánico y materia orgánica en sedimentos superficiales de la Bahía Concepción. *Ciencia... Ahora*, 21: 28.

Hirose, K. Chemical speciation of trace metals in seawater: review. 2006. *Sciences Analytical*, 22: 1055- 1063.

Jackson, M. 1970. Análisis químico de suelos. Tercera edición. Omega S.A. Barcelona, España.

Jacome, M. y Llanos, L. 1990. Estudio de la material orgánica en los sedimentos del río Jubones en el área comprendida en el Puente de La Iberia hasta su desembocadura. *Acta oceanográfica del Pacífico. Inocar. Ecuador* 6:1.

Johnston, R. 1993. Acid volatile sulfides and simultaneously extracted copper, lead, and zinc in sediments of Sinclair Inlet, Washington. *Technical Report 1552*. Págs. 1-42.

Key, L.; Boyle, P. y Jaspars, M. 2002. Novel activities of saliva from the octopus *Eledone cyrrhosa* (Mollusca, Cephalopoda). *Toxicon 40*: 667-683.

Kinniburgh, D. y Miles, D. 1983. Extraction and chemical análisis of interstitial water from soils and rocks. *Environmental Science and Technology, 17*: 362-388.

Koretsky, C.; Haas, J.; Mille, D.; y Ndenga, N. 2006. Seasonal variations in pore water and sediment geochemistry of littoral lake sediments (Asylum Lake, MI, USA). *Geochemical Transactions, 7(11)*: 1-26.

Kot, A. y Namiesnik, J. 2000. The role of speciation in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry, 19*: 69-79.

Landaeta, R. 2002. Especiación de metales pesados en la región marina costera frente a la ciudad de Cumaná, Edo. Sucre, Venezuela. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Lockard, C. y Schwartz, R. 2007. “La sangre humana y sus componentes”. “Encyclopedia Britannica’s. Guide to THE NOBEL PRIZES”. <http://www.britannica.com/nobelprize/printarticleId=106084&fullArticle=true&tocId=35408>. (18/07/2007).

Long, E.; Field, J.; y MacDonald, D. 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry, 17(4)*: 59-110.



MacKenzie, S. 2000. *Hematología Clínica*. Segunda edición. Editorial El Manual Moderno S.A. México, D.F.

Man, K-W.; Zheng, J.; Leung, A.; Lam, P.; Hon-Wah, M. y Yen, Y.F. 2004. Distribution and behavior of trace metals in the sediment and porewater of a tropical coastal wetland. *Science of the Total Environment*, 32(7): 295-314.

Martínez, G. 2002. Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente*, 41(1 y 2): 83-96.

Márquez, A.; Bonilla, J.; Martínez, G.; Senior, W.; Aguilera, D. y González, A. 2005. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales del litoral nororiental del Golfo de Cariaco, Edo. Sucre, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente*, 44 (2): 89-103.

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.

Meier, P. y R. Zünd. 1993. *Statistical methods in analytical chemistry*. Wiley Interscience. John Wiley & Sons, Inc.. 35: 320pp

Moore, J. y Ramammorthy, S. 1984. *Heavy metals in natural waters*. Springer-Verlog, New York.

Mottu, F.; Stelling, M.; Rufenacht, D. y Doelker E. 2001. Comparative hemolytic activity of undiluted organic water-miscible solvents for intravenous and intraarterial injection. *Journal of Pharmaceutical Science & Technology*, 55: 16-23.

Nayar, S.; Goh, B. y Chou, L. 2004. Environmental impact of heavy metals from dredged and resuspended sediments on phytoplankton and bacteria assessed in situ mesocosms. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 59: 349-369.

Nordman, H. y Berlin, M. 1996. Titanium. En *Handbook on the Toxicology of Metals*, Vol. II, dirigido por Friberg, G., Nordberg, G. y Vouk, V. Amsterdam: Elsevier.

Nriagu, J. y Nieboer, E. (eds),. 1988. Chromium in the Natural and Human Environments. Wiley series in Advances in Environmental Science and Technology, Vol. 20. John Wiley and Sons, New York.

NMX-AA-110-1995-SCFI. Análisis de agua-Evaluación de toxicidad agua con *Artemia franciscana* Kellogg (Crustacea-Anostraca)-Método de prueba.

Osborn, S. 2001. Human impact on the sea. En: *Marine biology an ecological approach*. Nibakken, J. (ed.). Benjamin Cummings. Addison Wesley Longman, Inc. Págs. 458-493.

Pérez, M.; Martínez, G. y Fermín, I. 2006. Biodisponibilidad de metales traza en sedimentos superficiales del ecosistema lagunar costero Bocaripo-Chacopata (Península de Araya-Estado Sucre). *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente*, 45(2): 81-91.

Ponce, R.; Forja, J. M. y Gómez, A. 2000. Influencia de la actividad antropogénica de la distribución vertical de Zn, Cd, Pb y Cu en el agua intersticial y sedimentos costeros (Bahía de Cádiz, SW de España). *Ciencias Marinas*, 26(3): 479-502.

Primo, E. y Carrasco, J. 1973. *Química Agrícola I. Suelos fertilizantes*. Editorial Alhambra, S.A. España.

Quintero, A.; Caraballo, L.; Bonilla, J.; Terejova, G. y Rivadula, R. 2006. Sedimentos marino costeros del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente*, 45(2): 127-139.

Romankevich, A. 1984. *Geochemistry of Organic Matter in the Ocean*. Springer-Verlag. Berlin.

Romero, L. 2009. Determinación de las especies de azufre en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Romero, R. y Zúnica, L. 2005. *Métodos estadísticos en ingeniería*. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. Pág. 64.

Sadiq, M. 1992. *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments*. Marcel Dekker, Inc. New York.

Sanguinetti, O. 2009. Evaluación de los métodos propuestos por Campanella y BCR utilizados para la extracción secuencial de metales pesados en sedimentos y posibles efectos tóxicos de estos sedimentos. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Sarabia, R. 2002. Toxicidad y acumulación de cadmio en poblaciones de diferentes especies de Artemia. Trabajo de Grado. Departamento de Biología, Universidad de Valencia, Valencia, España.

Sheppard, F. 1954. Nomenclature based on the sand-silt-clay ratios. *Journal Sedimentary Petrology*, 24(3): 151-158.

Silva, N.; De Vidts, V. y Sepúlveda, J. 2001. Materia orgánica, C y N, su distribución y estequiometría, en sedimentos superficiales de la región central de los fiordos y canales australes de Chile (Crucero-Cimar Fiordo 2). *Ciencia y Tecnología Marina*, 24: 23-40.

Skrabal, S.; Donat, J. y Burdige, G. 2000. Pore distributions of dissolved copper, and copper-complexing ligands in estuarine and coastal marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica*, 64(1): 1843-1857.

Spacie, A.; McCarty, L., and Rand, G. 1995. Bioaccumulation and bioavailability in multiphase Systems. In: *Fundamentals of aquatic toxicology*. Rand, G. (ed.). Segunda edición. Taylor & Francis. Págs. 3-67.

US Environmental Protection Agency (EPA). 1993. *Technical Support Document for Water Qualitybased Toxics Control*, EPA/505/2-90-001, US EPA, Office of Water, Washington, D.C.

Velásquez, L. 2005. Distribución y comportamiento de los metales pesados Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Co, Cr y Pb en sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Yen, T. F. y Tang, J. I. S. (1997). Chemical aspects of marine sediments. In: *Chemistry of marine sediments*. Yen T. F. (ed.). Ann Arbor Sci.

## **HOJA DE METADATOS**

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

<b>Título</b>	FRACCIONAMIENTO Y TOXICIDAD DE METALES PESADOS EN EL AGUA INTERSTICIAL DE LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SACO DEL GOLFO DE CARIACO, ESTADO SUCRE, VENEZUELA
<b>Subtítulo</b>	

### Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
MARÍA FERNANDA HERNÁNDEZ VILLARROEL	<b>CVLAC</b>	17539095
	<b>e-mail</b>	mafehv.quimica@gmail.com
	<b>e-mail</b>	

### Palabras o frases claves:

<b>Fraccionamiento</b>
<b>Biodisponibilidad</b>
<b>Toxicidad</b>

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

### Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química Ambiental

### Resumen (abstract):

En las fracciones total y disuelta del agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, fueron determinados algunos metales pesados, Al, S, carbono orgánico y su toxicidad en el ecosistema, tomando doce estaciones de muestreo, en el mes de abril de 2008. El fraccionamiento fue realizado mediante filtración en membranas de 42 y 0,45  $\mu\text{m}$ . Los metales fueron medidos por espectrometría de emisión atómica acoplada inductivamente a un plasma (ICP-OES). La textura fue determinada según la metodología de Primo *et al.* (1973) y la concentración de carbono orgánico, por combustión húmeda (Jackson, 1970). La evaluación de la supervivencia de *Artemia salina* y la cuantificación del porcentaje de hemólisis fueron realizadas según las metodologías de la NMX-AA-110-SCFI (1995) y Key *et al.* (2002), respectivamente. Predominó la textura arena limosa. Esto facilitó la adsorción de elementos químicos y carbono orgánico, productos de los procesos químicos sedimentarios y posiblemente de la actividad antrópica. Las concentraciones de S, probablemente reflejen sedimentos anóxicos. El carbono orgánico total varió de 0,2394  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  a 0,8677  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Sus correlaciones con los metales y el S no resultaron todas positivas. La relación metal-azufre ( $M_d/S$ ) indicó la posible formación de sulfuros metálicos insolubles, los cuales controlan la toxicidad por metales en el ecosistema. Las pruebas toxicológicas resultaron negativas, aún cuando se superaron los criterios de unidades tóxicas para el agua intersticial (CUTAI).

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

### Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Fuentes, María	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	4184222
	e-mail	mvfuentesh@gmail.com
Martinez, Gregorio	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	8439342
	e-mail	gmartinez@udo.edu.ve
Salazar, Raquel	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	5855836
	e-mail	raquelugove@yahoo.com

Fecha de discusión y aprobación:

Año      Mes      Día

2010	07	12
------	----	----

Lenguaje: Spa





Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 5/5

**Derechos:**

**Los resultados de este trabajo de grado no han sido publicados sólo se otorga el derecho de ver el resumen.**

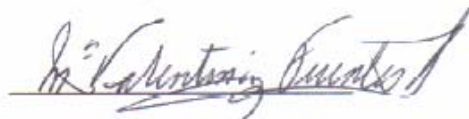
---

---

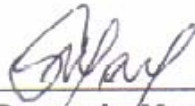
---



**María Fernanda Hernández Villarroel**



**Dra. María Valentina Fuentes Hernández**



**MSc. Gregorio Martínez**



**Dra. Raquel Salazar**

**POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS:**

