

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



**Determinación de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en tejidos blandos y conchas de moluscos bivalvos en el estado Nueva Esparta**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
por la Br. Carmen Emilia Duque  
Andrade como requisito para  
aprobar la asignatura Proyecto  
Geoquímico II y optar al Título de  
Licenciada en Geoquímica.

Caracas, Septiembre 2008

## **DEDICATORIA**

*A mis padres Amelia y Ricardo*

*A mis compañeros excepcionales Spike y Patty*

## AGRADECIMIENTOS

Lograr una meta tan importante como lo es obtener el título de Licenciada en Geoquímica, no hubiese sido posible sin el apoyo de dos personas que han depositado en mí su confianza y sueños, y quienes han compartido conmigo todas las vivencias que implica una carrera universitaria: mis padres Amelia y Ricardo, nunca podré describir en palabras todo lo que mi corazón les agradece.

Un profundo agradecimiento a mi tutor Profesor Armando Ramírez, por haber confiado en mi capacidad para la realización de este trabajo y ser fuente *inagotable* de conocimiento y sabiduría. Usted en sus “particulares” formas, contribuyó infinitamente a mi formación como profesional tanto académica como humana, el aprendizaje bajo su tutoría fue inmenso, le agradezco su dedicación.

Al Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela, por concederme la infraestructura, los insumos y equipos necesarios para la realización de este trabajo especial de grado. Al personal del Laboratorio de Geoquímica Ambiental en donde realicé la mayor parte del trabajo experimental, especialmente a Laura Ayala quien soportó con paciencia todos los interesantes trajines que implicaba el trabajo con las muestras de bivalvos. Asimismo, a Luis Vilches (Laboratorio de Plasma) por su dedicación y paciencia para las determinaciones experimentales.

Agradezco también al Laboratorio de Oceanografía Química de la Estación de Investigaciones del Mar (EDIMAR) de la Fundación La Salle- Margarita, por suministrarme el material biológico para la realización de este trabajo especial de grado. Asimismo, al personal que labora allí, Mcs Luisa Rodríguez (“La Jefa”, gracias por la confianza otorgada para llevar a cabo tu preciado proyecto), Ruben (mi compañero, quien me soportó y aguantó el ritmo de trabajo), Franco (compañero, jefe y guía turístico), Judith y Manuel, por hacer que mi corta estadía en sus instalaciones fuera muy grata y amena.

Quiero dar un agradecimiento especial a los Profesores Jhonny Tapia y José Vicente Gutiérrez a quienes consulté muchas veces, aportándome generosamente su conocimiento sin condición.

Gracias a Hecmily y Marlene quienes compartieron conmigo un especial tutor, sentándonos a descifrar juntas sus, un poco inentendibles explicaciones, siempre teniendo la palabra adecuada para evitar que “tirara la toalla” durante la realización de este proyecto geoquímico.

A todos aquellos que estuvieron a mi lado apoyándome y compartieron conmigo durante toda la carrera, a mis amigos inolvidables Frank, Mary, Juan; a los inolvidables trasnochadores y compañeros por excelencia Spike y Patty; a mis padrinos Boni y Tere de quienes siempre he recibido gran apoyo; a Carlitos Barrios por ser siempre estar pendiente de todo lo que ocurría en el laboratorio y por acompañarme durante mis fines de semana de trabajo en el lab y muchos otros que seguro se me escapan....

## RESUMEN

El presente estudio abarca la determinación de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en tejidos blandos y conchas de moluscos bivalvos colectados en el estado Nueva Esparta. Los bivalvos analizados fueron *Atrina seminuda*, *Arca zebra*, *Brachiodontes modiolus*, *Crassostrea rhizophorae*, *Modiolus sp.*, *Pinctada imbricata*, *Perna perna* y *Perna viridis*, recolectados en La Laguna de La Restinga, La Laguna de Las Marites, Isla de Coche, Isla de Cubagua, Punta de Piedras, Bella Vista y la bahía de La Galera. Las muestras, tanto conchas como tejidos blandos, fueron secadas a 50°C, pulverizadas y sometidas a tratamiento químico mediante una extracción secuencial con HCl 4M y luego con Agua Regia. En cada extracto fue realizada la determinación de los elementos, a través de ICP-OES para As, Ba, Cd, La, Mo y V. El Hg fue determinado por espectrometría de absorción atómica.

La concentración de As, Ba, Cd, Hg, La y Mo en los tejidos blandos de bivalvos fueron: 4,7-28 µg/g; 1,5-3 µg/g; 0,2-38 µg/g; 0,002-0,28 µg/g; 1,3-8,1 µg/g; 0,7- 6,3 µg/g respectivamente. La concentración de V estuvo por debajo del límite de detección de la técnica analítica utilizada. Las concentraciones de Ba, Mo, Hg y V en los tejidos blandos de bivalvos no presentan diferencias notables entre las especies analizadas ni entre las localidades muestreadas. Los bivalvos colectados en la localidad de Coche presentaron concentraciones de As y Cd en sus tejidos blandos significativamente mayores al resto de las localidades estudiadas. Las concentraciones de Cd diferencian entre especies de los bivalvos analizados, siendo las que presentan las menores concentraciones las *C. rhizophorae*, *P. perna* y *P. viridis*, concentraciones intermedias las *A. zebra* y las mayores concentraciones son encontradas en *P. imbricata*. La mayor concentración de La fue encontrada en los mejillones *P. viridis*, *Atrina s.* y *Modiolus sp.* La concentración de Ba, Cd, La, Mo y V en las conchas de bivalvos colectados en el estado Nueva Esparta fueron: 9-15 µg/g; 0,04- 0,3 µg/g; 6,7-16 µg/g; 0,9-2,6 µg/g; 3,3-5 µg/g respectivamente. La concentración de As y Hg estuvieron por debajo del límite de detección de la técnica analítica utilizada. La concentración de As, Ba, Cd, Mo y V en las conchas de bivalvos no permite diferenciar ni entre especies ni entre localidades. Las conchas de las diferentes especies de bivalvos analizados contienen entre el 26% y el 41% de CO<sub>2</sub>, lo que implica que las conchas de los bivalvos están compuestas CaCO<sub>3</sub> entre 59 y 93%. El peso seco promedio de los bivalvos analizados presentó el siguiente orden: *Atrina seminuda* (3,9 g) > *Arca zebra* (2,4 g) > *P. perna* (1,5 g) > *P. viridis* (1,1 g), *P. imbricata* (1,0 g) > *C. rhizophorae* (0,5 g), *Modiolus sp.* (0,6 g) > *B. modiolus* (0,2 g).

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	Pág. 9
OBJETIVOS.....	Pág. 12
Objetivo General.....	Pág. 12
Objetivo Específicos.....	Pág. 12
MARCO TEÓRICO.....	Pág. 13
- Metales en el ambiente.....	Pág. 13
- Metales en los organismos acuáticos.....	Pág. 14
*Arsénico.....	Pág. 17
*Bario.....	Pág. 18
*Cadmio.....	Pág. 19
*Mercurio.....	Pág. 21
*Lantano.....	Pág. 24
*Molibdeno.....	Pág. 25
*Vanadio.....	Pág. 26
- Moluscos.....	Pág. 28
- Antecedentes.....	Pág. 32
METODOLOGÍA.....	Pág. 39
- Descripción general de la zona de estudio.....	Pág. 39
- Colección y conservación de muestras.....	Pág. 42
- Tratamiento físico de muestras.....	Pág. 47
- Tratamiento químico de muestras.....	Pág. 50
PRESENTACIÓN y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	Pág. 53
- Relación peso-volumen de los bivalvos.....	Pág. 53
- Determinación de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en tejidos blandos de bivalvos...	Pág. 62

- Determinación de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en conchas de bivalvos.....	Pág. 76
- Análisis gravimétrico de las conchas.....	Pág. 85
CONCLUSIONES.....	Pág. 90
RECOMENDACIONES.....	Pág. 92
BIBLIOGRAFÍA.....	Pág. 93
APÉNDICE.....	Pág101

## ÍNDICE DE FIGURAS

-	Figura 1. Localidades de muestreo.....	Pág. 42
-	Figura 2. Laguna de Las Marites.....	Pág. 42
-	Figura 3. Laguna de La Restinga.....	Pág. 43
-	Figura 4. Isla de Cubagua.....	Pág. 43
-	Figura 5. Isla de Coche.....	Pág. 44
-	Figura 6. Punta de Piedras.....	Pág. 45
-	Figura 7. Bahía de la Galera.....	Pág. 45
-	Figura 8. Bella Vista.....	Pág. 45
-	Figura 9. Tratamiento físico de la muestra.....	Pág. 49
-	Figura 10. Relación peso-volumen de la especie <i>Arca zebra</i> .....	Pág. 54
-	Figura 11. Relación peso-volumen de <i>C. rhizophorae</i> y <i>P. imbricata</i> .....	Pág. 56
-	Figura 12. Relación peso-volumen de <i>P. viridis</i> y <i>P. perna</i> .....	Pág. 58
-	Figura 13. Relación peso-volumen de <i>Modiolus sp.</i> , <i>B. modiolus</i> y <i>Atrina seminuda</i> .....	Pág. 59
-	Figura 14. Concentración ( $\mu\text{g/g}$ ) de As, Ba, Cd en las muestras de tejidos asociada a los extractos de HCl y AR .....	Pág. 64
-	Figura 15. Concentración ( $\mu\text{g/g}$ ) de La y Mo en las muestras de tejidos asociada a los extractos de HCl y AR .....	Pág. 66
-	Figura 16. Concentración ( $\mu\text{g/g}$ ) de As y Cd en tejidos .....	Pág. 70
-	Figura 17. Correlación de As y Cd en tejidos blandos de bivalvos.....	Pág. 71
-	Figura 18. Concentración ( $\mu\text{g/g}$ ) de Ba y Cd en las muestras de conchas asociada a los extractos de HCl y AR .....	Pág. 78
-	Figura 19. Concentración ( $\mu\text{g/g}$ ) de La, Mo y V en las conchas de bivalvos en las muestras de conchas asociada a los extractos de HCl y AR .....	Pág. 79

## ÍNDICE DE TABLAS

-	Tabla 1. Información sobre el muestreo.....	Pág. 47
-	Tabla 2. Parámetros operacionales del ICP-OES Ultima 2 HORIBA Jobin Yvon	Pág. 52
-	Tabla 3. Longitud de onda seleccionada para cada elemento.....	Pág. 52
-	Tabla 4. Peso seco promedio (g) por especie recolectada en las diversas localidades.....	Pág. 61
-	Tabla 5. Concentraciones ( $\mu\text{g/g}$ ) de metales en los tejidos blandos secos de bivalvos.....	Pág. 68
-	Tabla 6. Concentraciones ( $\mu\text{g/g}$ ) de metales en las conchas de bivalvos .....	Pág. 84
-	Tabla 7. Resultados de la aplicación del primer método.....	Pág. 86
-	Tabla 8. Resultados de la digestión de residuos con agua regia.....	Pág. 88
-	Tabla 9. Resultados de la aplicación del segundo método.....	Pág. 89

## INTRODUCCIÓN

La plataforma continental constituye la zona más importante del ambiente marino, en lo que respecta a actividades humanas, debido a que representa la fuente principal de recursos marinos vivos (Usero *et al.*, 2005), los cuales son destinados, en gran parte, para el consumo humano. Además, la plataforma representa el área más propensa a ser impactada por los factores antropogénicos (Zoller, 2006).

La parte costera de la plataforma continental es la más sensible debido al reducido volumen de agua (comparativamente) y a su proximidad a fuentes puntuales y difundidas de descargas de aguas de desecho (Zoller, 2006), provenientes de las actividades domésticas, industriales y agrícolas, directamente ó a través de ríos y depositación atmosférica (Usero *et al.*, 2005).

El incremento demográfico y desarrollo industrial de las últimas décadas ha traído como consecuencia el incremento del flujo hacia el medio ambiente marino de una gran variedad de materiales, contribuyendo esto a modificar la zona costera. En la mayoría de los casos, el impacto y los efectos sinérgicos de estos contaminantes del ecosistema marino, y su riesgo potencial para los humanos, son pobremente conocidos (Zoller, 2006).

Los materiales arrojados al medio ambiente marino pueden contener concentraciones elevadas de metales pesados, como Hg, Pb, V, Cd, Co, As, los cuales constituyen contaminantes críticos, especialmente cuando sus concentraciones sobrepasan los límites de los niveles biodisponibles normales. La concentración en los diferentes ambientes acuáticos de estos metales pesados, puede ser medida en el agua (Davison y Zhang, 1994; Manfra y Accornero, 2005; Stark *et al.*, 2006), en el sedimento (Calmano *et al.*, 1996; Acevedo-Figueroa *et al.*, 2005; Tankere-Muller *et al.*, 2006) ó en la biota (Rainbow y Phillips, 1993; Goldberg y Bertine, 2000; Pergent-Martini y Pergent, 2000; Ferrat *et al.*, 2003; Acevedo, 2006). La biota acuática tiene la capacidad de acumular agentes contaminantes en sus tejidos, a niveles elevados, que pueden alcanzar concentraciones mucho más altas que las concentraciones encontradas en el agua donde residen (Saha y Sarkar, 2005). Esta última característica hace de la biota marina un objeto útil para la

evaluación de la calidad del ambiente marino, del riesgo para el ecosistema y para la salud humana; además de que reduce tanto los costos de análisis como los problemas asociados con la contaminación de las muestras, luego de realizado el muestreo (Webb y Keough, 2002).

El phylum Mollusca constituye uno de los grupos de invertebrados marinos más abundante en ambientes costeros. Dentro de este phylum, algunos representantes de la clase bivalvia, como almejas, mejillones, ostras entre otros, fueron identificados como bioindicadores potenciales para evaluar la calidad del ambiente marino a mediados de los años 1970. Desde entonces, los bivalvos han sido usados para evaluar patrones de distribución de un número significativo de contaminantes alrededor del mundo (Webb y Keough, 2002). La preferencia por los bivalvos como bioindicadores de contaminación radica en que cumplen con ciertos criterios para cuantificar la disponibilidad de un metal en el ambiente donde residen. Estos criterios son: tener una habilidad restringida para moverse, ser representativos de un área amplia, tener un ciclo de vida largo, ser abundantes y fáciles de identificar, estar disponibles para muestrear, proveer suficiente tejido para los análisis, tolerar variaciones de parámetros fisicoquímicos y proporcionar una medida que integra tiempo de los niveles tóxicos biodisponibles (Liu *et al.*, 2007; Morgado y Bebianno, 2004; Webb y Keough, 2002).

Los sedimentos han sido la matriz más frecuentemente usada para el monitoreo de contaminación por metales pesados en aguas. Sin embargo, la determinación del contenido total de metales pesados en sedimentos no ha demostrado ser del todo satisfactoria para reflejar los efectos en la salud humana y la potencial contaminación por metales en aguas, pues los investigadores han reconocido que el comportamiento de estos metales depende de la forma química en que están presentes en el ambiente, y sólo aquellos altamente biodisponibles pueden ser absorbidos por los organismos y generar daños a los mismos y a los seres humanos. Por esta razón, los estudios en sedimentos para la determinación del contenido de metales pesados y sus efectos en el ecosistema han sido reemplazados por estudio directo de los organismos marinos con características favorables para la acumulación de metales en una zona determinada (Liang *et al.*, 2004). En el caso de la clase bivalvia, han sido reportados estudios tanto de tejidos blandos como de conchas para el monitoreo de la calidad del ambiente marino.

El As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V son considerados elementos tóxicos, que tienden a acumularse en la biota que reside en los ecosistemas marinos y son, subsecuentemente, transferidos a los seres humanos a través de la cadena trófica.

La determinación precisa del contenido de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en especies marinas representa un paso importante en el monitoreo y control de las condiciones del ecosistema, de la contaminación y del consumo de alimento seguro para los seres humanos (Yang y Swami, 2007).

Los bivalvos representan un producto de comercialización alimenticia muy popular en las zonas costeras venezolanas. En el estado Nueva Esparta, los mismos no sólo son consumidos por los pobladores locales, sino también por los turistas que arriban a este estado insular en busca de sus atractivos. Las fuentes surtidoras de los bivalvos para el consumo en la Isla son lagunas costeras y playas en donde el hombre lleva a cabo una gran variedad de actividades: desde economías de subsistencia y refugios, pesca y acuicultura, producción de energía y depósito y extracción de minerales, hasta las actividades portuarias, urbanas y turísticas.

El estado Nueva Esparta es una zona altamente productiva y dinámica de nuestro país, que ha experimentado un aumento en el desarrollo urbano y hotelero debido a su alto potencial turístico. Además, tiene relevantes actividades económicas y un flujo importante de población. En tal sentido, determinar las concentraciones de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en bivalvos es realmente importante, puesto que permite determinar los riesgos para la salud de los seres humanos que consumen estos productos marinos, además de sugerir las condiciones de calidad del ambiente marino del estado Nueva Esparta.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General:**

Establecer la relación entre las concentraciones de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en moluscos bivalvos con diferentes localidades del estado Nueva Esparta.

### **Objetivos Específicos:**

- Determinar la concentración de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en tejidos blandos de bivalvos.
- Determinar la concentración de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en conchas de bivalvos.
- Establecer la relación entre las concentraciones de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V con los sitios de recolección de las muestras.

## MARCO TEÓRICO

### **Metales en el ambiente**

Los metales son elementos que llegan al ambiente, emanados por fuentes de origen antrópico o natural. Los términos “metales pesados”, “metales tóxicos”, “metales traza”, “elementos traza” o “componentes traza”, son utilizados a menudo alternativamente en la literatura para hacer referencia a los metales en los sistemas acuáticos. De estos términos, el más común es “metales pesados”. Sin embargo, este término a su vez goza de varias definiciones en la literatura. Una de las más comúnmente empleadas señala que son aquellos metales que están ubicados entre los grupos 3 y 16 de la tabla periódica, y en los periodos del 4 en adelante, que posean número atómico mayor que 20, más aún, aquellos con peso atómico comprendido entre 63,55 (Cu) y 200,59 (Hg); o que tengan gravedad específica mayor que  $5 \text{ g/cm}^3$ , es decir, unas 5 veces mayor que la densidad del agua (Hawkes, 1997; Azevedo y Lea, 2005). Los metales pesados son importantes contaminantes en las aguas costeras y representan parte de las potenciales sustancias tóxicas asociadas con los sedimentos y con la materia orgánica en suspensión, que es arrastrada por los ríos cercanos que descargan sus aguas a las orillas del mar (Pereira, 2006).

Los metales y metaloides ocurren naturalmente en la corteza de la tierra, y llegan a las costas fundamentalmente a través de los ríos y de la erosión costera. Las concentraciones de estos elementos son controladas principalmente por las características geológicas del cauce de los ríos y de la línea costera. Algunos metales son naturalmente abundantes en la corteza terrestre, como Al y Fe y son denominados elementos mayoritarios. Otros metales suelen encontrarse en concentraciones más bajas que los anteriores pero mayores a 100 ppm, son llamados elementos minoritarios. Otros metales cuyas concentraciones son menores a 100 ppm, como el caso del Hg, Cd, Ag, Se, son comúnmente definidos como elementos traza.

Muchos de estos elementos metálicos tienen aplicación y provienen directamente de numerosos procesos de producción de bienes y servicios, es decir, directamente de fuentes antrópicas: residuos industriales y urbanos, actividades agrícolas, deposición atmosférica, pinturas anti-

incrustantes de las naves, los metales de las pipas de las plantas de tratamiento de aguas residuales y drenajes ácidos de mina. Entre los elementos metálicos y metaloides más importantes que derivan principalmente de fuentes antrópicas están: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn y Zn (Rosenheim *et al.*, 2005).

### **Metales en los organismos acuáticos**

La bioacumulación es el proceso de retención de ciertas sustancias dentro de los organismos. Algunos metales e hidrocarburos clorados son acumulados por los organismos acuáticos. Es por ello que pueden encontrarse en tejidos biológicos concentraciones muy altas de dichas sustancias que están extremadamente diluidos en el medio acuático circundante (Marcovecchio *et al.*, 1991).

Biomonitor es un organismo capaz de retener contaminantes traza en sus tejidos, revelando información cuantitativa sobre la calidad del ambiente donde reside, siendo esta información de importancia directa ecotoxicológica.

La toxicidad y la bioacumulación de metales en los organismos resulta de interacciones entre factores fisiológicos como crecimiento, peso, estado reproductivo, sexo, absorción y acumulación; factores químicos como concentración del metal, especiación y biodisponibilidad; y factores ambientales como temperatura, cantidad de alimento, niveles de carbono orgánico, temperatura, pH, turbidez, niveles de oxígeno disuelto e hidrología (Webb y Keough, 2002); (Casas y Bacher, 2006).

Según Rainbow (1988), un metal en cantidades trazas (menor de 0,01 % de la masa del organismo) es considerado esencial cuando es utilizado en condiciones óptimas para el crecimiento, reproducción y en general el mantenimiento de la salud de los organismos o bien, por efecto de la ausencia o concentraciones insuficientes que puedan afectar su crecimiento o ciclo de vida.

Rainbow (1988) indicó que mientras las concentraciones en el medio ambiente permanezcan en un rango óptimo, la acumulación del metal traza en el organismo no excederá el nivel de

concentración que le permita al sistema enzimático funcionar sin interferencias, debido a que el organismo puede regular el contenido del metal a través de un mecanismo de control homeostático (mecanismos metabólicos capaces de mantener, hasta ciertos niveles de toxicidad el funcionamiento normal del organismo). Sin embargo, el mismo metal es tóxico si los niveles de concentración exceden los requerimientos nutricionales del organismo, de manera que al mantenerse altas concentraciones del metal en el medio, puede ocurrir la bioacumulación provocando daños y posiblemente la muerte del organismo.

Algunos metales trazas son considerados no esenciales debido a que no cumplen ninguna función metabólica conocida en los organismos, tal es el caso del Hg y Pb, a los cuales no les han sido identificadas funciones biológicas (Azocar, 2005). Además, la ingestión de estos elementos no produce ningún efecto a menos que ocurra bioacumulación del metal que afecte el proceso metabólico del organismo, lo que implicaría el aumento de las interferencias del metal con funciones bioquímicas u orgánicas. La acumulación de uno o más metales no esenciales puede afectar negativamente el nivel de salud de un organismo, gradualmente a largo plazo, con un desarrollo de enfermedades crónicas. El efecto puede ser rápido si son ingeridas grandes dosis (Siegel, 2002). Los efectos de la contaminación por metales pesados pueden incluir cambios en morfología, fisiología, bioquímica, comportamiento y la reproducción de los organismos.

La acumulación de metales por los organismos acuáticos (bivalvos, peces y cangrejos) puede ser un indicador útil de la presencia de metales en formas biodisponibles (Azocar, 2005). La mayoría de las investigaciones han sido aplicadas en los tejidos blandos de organismos acuáticos. Sin embargo, existen algunos estudios en bivalvos donde señalan la incorporación de metales también en sus conchas. Varios autores, (Yap *et al.*, 2003, Al-Dabbas *et al.*, 1984; Carell *et al.*, 1987; Imlay, 1982; Koide *et al.*, 1982; Puente *et al.*, 1996; Szefer *et al.*, 2002) han realizado investigaciones sobre el uso de las conchas de bivalvos como monitores de concentraciones de metales pesados. La mayoría de estos estudios han concluido que las conchas de moluscos bivalvos pueden ser usadas como materiales potenciales para el biomonitoreo de tales concentraciones de metales. Sin embargo, otros autores concluyen lo contrario (Yap *et al.*, 2003). Excepto por la clase Aplacophora, todos los moluscos tienen conchas sólidas de carbonato de calcio (aragonito o calcita) que es producida por las glándulas del manto.

Los elementos metálicos contaminantes que son incorporados a las conchas, compuestas principalmente por carbonato de calcio, pueden ser elementos minoritarios, como el Sr, Mg o pueden ser elementos traza como el U.

Muchas investigaciones han sido llevadas a cabo para estudiar la incorporación de elementos minoritarios y traza en los esqueletos de carbonato de calcio y particularmente para determinar cómo estos elementos reflejan cambios en los parámetros ambientales como la temperatura, la salinidad, el pH y otros parámetros químicos del agua (Pereira, 2006).

Las especies metálicas disueltas pueden sustituirse dentro de la red cristalina de carbonato de calcio de las conchas, pueden entrar sustituyendo al Ca. Por ejemplo, en las áreas mineras de algunos países, el Pb está presente en el ambiente de forma natural, siendo su forma más común la galena [PbS]. Sin embargo, también puede provenir de fuentes antrópicas como las emisiones vehiculares que contienen tetraetilo o tetrametilo de plomo. Este elemento, en particular, carece de valor biológico puesto que no es requerido para el funcionamiento normal de los seres vivos. Sin embargo, debido a su carga y tamaño (radio) ( $\text{Pb}^{+2}$  0,84 Å) puede sustituir al calcio ( $\text{Ca}^{+2}$  0,99 Å), entre otros elementos, siendo su sitio de acumulación los tejidos óseos. En el caso de las conchas de bivalvos, entraría a sustituir en la red cristalina de la calcita (Williams *et al.*, 1998; Fallow *et al.*, 2002).

Es de importancia señalar que otro mecanismo sugerido para la acumulación de metales en las conchas de moluscos, es la adsorción en la delgada superficie orgánica que recubre las conchas de los mismos, el periostraco. Esta capa contiene los pigmentos que le dan color a la valva. El periostraco está compuesto por un tipo de conquiolina (sustancia parecida a la quitina) que, al parecer actúa como acumulador de metales del ambiente donde vive el organismo (Brusca y Brusca, 1990).

En 1982, La Organización para los Alimentos y la Agricultura (FAO) de las Naciones Unidas condujo una revisión de normas y límites legales de metales incluyendo: el mercurio, pesticidas y

otros contaminantes en productos de piscifactoría como respuesta a preguntas frecuentes de instituciones y empresas activas en el comercio internacional (FAO-UN, 1982).

### **Arsénico (As)**

El As es el elemento número 20 más abundante en la corteza terrestre. Como resultado de numerosos procesos, está ampliamente distribuido en la naturaleza. Entre ellos pueden citarse, emisiones naturales tanto por actividad volcánica como por incendios forestales y actividad biológica; erosión hídrica y eólica de minerales y rocas ricos en el elemento, siendo este proceso el mayor responsable de su distribución en el ambiente ( $\approx 45.000$  Tons As/año) (Tamaki y Frankenberg, 1992).

El As presenta una gran estabilidad a temperaturas ordinarias ( $25^{\circ}\text{C}$ ), siendo relativamente inerte a estas temperaturas. Es encontrado en estado libre en la naturaleza y también combinado en diversos minerales. Pese a que 245 minerales de As han sido identificados en la naturaleza, la mayoría del As está combinado con S, (sulfuros magmáticos tipo AsS,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ); Se ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ ); Te ( $\text{As}_2\text{Te}$ ); sales de S ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) y en minerales de Fe en forma de arsenopirita ( $\text{SAsFe}$ ), rejalgar ( $\text{AsS}$ ) y oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). La forma inorgánica está generalmente combinada con algunos elementos como O, Cl y S como mineral de tipo arsenito ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) o arsenato [ $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ ] (Ehrlich, 1990; Newman *et al.*, 1998).

El arsénico está presente en la corteza terrestre en un orden de 2 mg/Kg (Mason, 1960); en el aire alrededor de  $0,02 \text{ ng/m}^3$  (Hee y Boyle, 1998); en agua dulce es menor que  $1 \text{ }\mu\text{g/L}$  y en agua de mar, aproximadamente  $4 \text{ }\mu\text{g/L}$  (Mason, 1960). El intervalo de concentraciones de As encontrado en alimentos marinos, como peces y crustáceos ha sido ( $0,6 - 45$ )  $\mu\text{g/g}$  y ( $0,04 - 91$ )  $\mu\text{g/g}$  respectivamente (El Sayed *et al.*, 2000).

Dado que el As tiene una gran capacidad de adsorción sobre Fe y P, ambos son elementos fundamentales en la estabilización, disolución y distribución de As. El proceso de adsorción en sedimentos y la co-precipitación con iones como S, Fe y Al son los principales mecanismos para remover el As de cuerpos de agua. Sin embargo, el proceso inverso (la desorción) es independiente de la reducción de hierro  $\text{Fe}^{3+}$  a la forma  $\text{Fe}^{2+}$  (Tamaki y Frankenberg, 1992).

Las concentraciones atmosféricas de As son considerablemente mayores sobre la zona continental, reportándose un promedio de  $2,8 \times 10^{-3} \mu\text{gm}^{-3}$  para el hemisferio sur. Sobre los océanos, la concentración atmosférica de As depende de la proximidad a la costa al hacer la medida. Las emisiones de As a la atmósfera por causas naturales (vulcanismo y volatilización de algunos compuestos), o por causas antropogénicas (fundiciones, minería, agricultura, etc), representan una entrada global estimada en 73.540 T/año (Tamaki y Frankenberg, 1992).

Las formas metiladas del arsénico también han sido identificadas en el ambiente, presentando de uno a tres grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) en su estructura, a saber: ácido mono-metil arsónico (MMAA-V), ácido dimetil arseno (DMAA-V), ácido mono-metil-arsonio (MMAA-III) y ácido dimetil arsenio (DAMA-III). Estas han sido definidas como las formas metiladas, ya que en el proceso, uno o más grupos OH- son reemplazados por grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ). Este proceso químico ha sido descrito en diversas publicaciones para algunos hongos, bacterias y fitoplancton, es reportado que transforman del 10 al 20 % del arsénico total (Cullen y Reimer, 1989).

La toxicidad del As depende de su estado de oxidación, la estructura química, del tipo de compuesto en que se encuentra y su movilidad en el medio biológico. La escala de toxicidad del As decrece en el siguiente orden: Arsina ( $\text{H}_3\text{As}$ ) >  $\text{As}^{+3}$  inorgánico (arsenito) >  $\text{As}^{+3}$  orgánico >  $\text{As}^{+5}$  inorgánico (arsenato) >  $\text{As}^{+5}$  orgánico > compuestos arsenicales y As elemental (Planer-Friedrich, 2001).

## **Bario (Ba)**

El Ba es un metal blanco-plateado que toma un color plateado-amarillento cuando es expuesto al aire. Puede encontrarse en la naturaleza en muchas formas diferentes, a menudo es encontrado como,  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{BaCO}_3$ , en forma de depósitos minerales subterráneos. También en el agua potable puede encontrarse en bajas concentraciones pues algunos compuestos como el  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{BaCO}_3$  no son solubles en agua, sin embargo,  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaOH}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{BaS}$  se disuelven en agua más fácilmente que los primeros, pero como no son encontrados comúnmente en la naturaleza, generalmente no terminan en el agua potable, a menos que el agua esté contaminada con compuestos de Ba liberados desde sitios de desechos.

El Ba y sus compuestos tienen muchos usos importantes. El mineral de  $\text{BaSO}_4$  (baritina) es minado y usado en varias industrias, causa principal por la cual el Ba es liberado al aire. El Ba es principalmente usado por la industria de gas y petróleo para fabricar lodos de perforación. Los lodos de perforación facilitan la perforación a través de rocas manteniendo a la barrena lubricada. También es usado para fabricar pinturas, ladrillos, baldosas, vidrio, caucho y otros materiales. Algunos compuestos de Ba, como,  $\text{BaCl}_2$  y  $\text{BaOH}_2$ , son usados en la fabricación de cerámicas, veneno para insectos y ratas y sustancias que son añadidas a aceites y combustibles; en el tratamiento de agua de calderas; en la producción de lubricantes de Ba; como componente de sustancias para sellar, en la manufactura de papeles y refinación de azúcar; en la refinación de aceite animal y vegetal; y para prevenir el deterioro de objetos de piedra caliza. A veces el  $\text{BaSO}_4$  es usado en exámenes médicos y para tomar radiografías del estómago e intestino.

El Ba representa el 14vo elemento más abundante en la corteza terrestre. Altas cantidades del elemento pueden ser encontrados en suelos y en alimentos como, nueces, algas, algunos peces y plantas debido al uso incrementado del Ba por las industrias. Por lo tanto, sus concentraciones naturales pueden estar alteradas en sitios específicos. Sin embargo, las concentraciones naturales encontradas en agua y alimentos no son lo suficientemente altas como para significar un peligro a la salud humana. Los más susceptibles a dichos peligros son los trabajadores de las industrias del Ba, siendo más afectados aquellos que trabajen con los compuestos solubles de Ba, los cuales principalmente entran por vía respiratoria causando dificultades respiratorias, cambios en el nivel cardíaco, entre otros efectos (Earnshaw y Greenwood, 2002).

### **Cadmio (Cd)**

El Cd es considerado un elemento no esencial. Está ampliamente distribuido en la corteza terrestre (0,2 mg/Kg; Mason, 1960), asociado con el Zn. El Cd ha sido usado en grandes cantidades desde 1950, como parte de estabilizadores plásticos y en pigmentos, en electroplantas, en soldaduras y otras aleaciones. También es usado como pesticida. Naturalmente cerca de 25 T/año de Cd son liberadas al ambiente, de este total aproximadamente la mitad es liberada a los ríos como consecuencia del proceso de meteorización de las rocas y otra parte de este Cd es liberado a la atmósfera a través de incendios forestales y volcanes. El resto del Cd ocurre por actividades humanas como la manufactura (Clark, 1997).

Ningún yacimiento de Cd es explotado para conseguirlo, debido a que los minerales de Cd, no son encontrados en concentraciones y cantidades suficientes como para justificar una actividad minera específica por el elemento. Entre los minerales de Cd, la greenockita (CdS) es el más común. Este mineral se encuentra casi siempre asociado con la esfalerita (ZnS). De esta manera, el Cd se recupera principalmente como un subproducto de la minería, fundición, y refinación del Zn, y en menor grado de la del Pb y Cu. En promedio se recuperan unos 3 Kg de Cd por tonelada de Zn (Higueras y Oyarzun, 2008).

Debido a su toxicidad, el Cd se encuentra sujeto a una de las legislaciones más severas en términos ambientales y de salud humana. En la vida acuática, el Cd puede incorporarse a los peces u otros organismos a través de dos rutas principales, ingestión e introducción en las agallas. El Cd así adquirido es acumulado en el hígado, riñones, y en el tracto gastrointestinal, y sus efectos son, problemas en riñones, pobre mineralización de los huesos, anemia, crecimiento retardado, anormalidades del desarrollo y comportamiento. En el caso de los humanos, el Cd puede adquirirse por dos vías: ingestión e inhalación (Clark, 1997).

Entre los efectos del Cd en el ambiente pueden ser mencionados las consecuencias en los suelos ocasionadas por el flujo de desechos que provienen de las industrias que implican producción de Zn ó yacimientos de fosfatos. Este flujo de desechos de Cd puede entrar en la atmósfera, a través de su combustión ó por la quema de combustibles fósiles. Debido a las regulaciones, solo una pequeña cantidad de Cd entra a ambientes marinos debido a la disposición de aguas de desecho provenientes de industrias y caseríos (Burger, 2008).

Otra de las importantes fuentes de Cd es la producción de fertilizantes artificiales de fosfato. Parte del Cd termina en el suelo luego de la aplicación del fertilizante y el resto termina en aguas superficiales cuando los desechos de la producción del fertilizante es arrojado por las compañías productoras.

El Cd puede adsorberse fuertemente a la materia orgánica en suelos. Cuando el Cd está presente en los suelos, puede ser extremadamente peligroso, debido a la incorporación en el alimento será

incrementada. Los suelos que están acidificados permiten la incorporación del Cd a las plantas, lo cual es un peligro potencial para animales que dependen de estas para su sobrevivencia. Luego el Cd puede acumularse en los animales, sobre todo cuando consumen múltiples plantas.

La presencia de Cd en el suelo puede tener consecuencias graves también en los procesos que ejercen los microorganismos, afectando así a todo el ecosistema del suelo.

En los ecosistemas acuáticos, el Cd puede bioacumularse en los bivalvos, peces o langostas. La susceptibilidad a este elemento varía en cada organismo. Ha sido reportado que los organismos que habitan en aguas saladas son más resistentes al envenenamiento por Cd que los de agua dulce (Burger, 2008).

### **Mercurio (Hg)**

Hg es el elemento no radioactivo más tóxico sobre la tierra, siendo este el único metal encontrado en forma líquida a temperatura ambiente. El  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , es una de las formas orgánicas en que este elemento está presente en el ambiente y, por lo tanto, representa uno de los seis peores contaminantes del planeta. Entre los metales pesados, Hg es considerado el contaminante más peligroso, no sólo por la gravedad de las enfermedades que produce en los seres humanos, sino también por el efecto acumulativo a lo largo de las cadenas tróficas naturales. Este metal al ser absorbido y acumulado a través de la cadena alimenticia, afecta al hombre al que ingresa por vía oral y respiratoria (Díaz, 2005).

Las fuentes primarias de Hg son las rocas y los suelos. La evaporación del Hg metálico desde la tierra y el mar, así como la erosión, la disolución de los minerales de las rocas y las emisiones volcánicas producen una distribución natural de este elemento hacia los medios aéreo, terrestre y acuático. En cada uno de estos medios el Hg interacciona con los seres vivos, entrando a formar parte de la biosfera (Díaz, 2005).

El Hg en la atmósfera sigue dos ciclos bien diferenciados: uno global, donde circulan los vapores de Hg metálico, y otro local, donde lo hacen los compuestos de  $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$ . En el ciclo global,

los vapores de Hg circulan a partir de los continentes, producto entre otros, de la liberación de gases de la corteza terrestre, hasta los océanos. El aporte más importante hacia la atmósfera proviene de la evaporación terrestre del Hg metálico (unas 18000 T/año), y del medio acuático (entre 2000 y 9000 T/año) (Goldwater, 1971). A este balance del Hg hacia la atmósfera hay que añadir el emitido por la actividad volcánica (20 T/ año), el cual es pequeño respecto a la cantidad aportada por otras fuentes, pero puede tener un importantísimo papel en ciertas zonas del planeta. Otro tanto ocurre con las 5000 T/ año de Hg que son liberadas a la atmósfera por la combustión del carbón y del petróleo, manufacturado del cemento y combustión de otros materiales que lo contienen (aporte exclusivo de la actividad industrial) (Goldwater, 1971).

En el ciclo local, el Hg es liberado principalmente por la actividad industrial del ser humano y una vez en los ecosistemas acuáticos, en la presencia de una atmósfera oxidante, este pasa a estado  $Hg^{+2}$ , que puede ser reducido por la acción de microorganismos (Goldwater, 1971).

El Hg está presente en las rocas y en los suelos terrestres en una concentración de 0,05 mg/kg aproximadamente, aunque determinados cinturones mercuríferos encontrados en sedimentos y rocas volcánicas pueden contener desde 1 a 30 mg/kg. El Hg está poco extendido en la naturaleza, encontrándose en parte en estado nativo, formando gotas más o menos grandes diseminadas en las masas de rocas y minerales que contienen Hg y en parte en combinación con otros elementos, sobre todo con el azufre. Esta última es denominada cinabrio ( $HgS$ ) y es más frecuente que el estado libre. Del mineral cinabrio, es obtenido el 86,2% del Hg. El Hg también puede combinarse con otros elementos para formar otros minerales, aunque en mucha menor proporción (Díaz, 2005; Clark, 1997).

Las principales fuentes antropogénicas del Hg son la minería, la agricultura y el uso industrial, de las cuales existen alrededor de 3000 aplicaciones diferentes del Hg y sus diferentes derivados en estas actividades humanas (Díaz, 2005).

La minería representa la principal fuente antropogénica del Hg, con un 50% del total. El Hg es utilizado desde la antigüedad para la minería del Au y la Ag; el 7% del consumo total del Hg es empleado en los procesos de beneficios de los metales preciosos (Ellenhorn y Barceloux, 1988).

Es importante tener en cuenta el Hg en la agricultura, debido a su inmediato contacto con el hombre. Los fungicidas mercuriales pueden entrar en la cadena de alimentación humana de diferentes formas, a través de la fumigación de las plantas, por la translocación del Hg de la semilla a la planta, por la penetración del fungicida del suelo a las vías acuáticas y por alimentar al ganado y a las aves con semillas o granos tratados (Grant, 1971).

Los usos industriales del Hg son múltiples y de muy variada índole. Primero la industria química es su mayor consumidora industrial, pues es utilizado como cátodo líquido, como catalizador, como componente en la fabricación de compuestos de Hg y de sus sales orgánicas e inorgánicas, pinturas marinas desincrustantes y antifúngicas, insecticidas, como medio reductor en las reacciones químicas, en la fabricación de fuegos artificiales y detonadores, como conservante en ceras, pastas, jabones, champúes entre otros. En segundo lugar está la industria eléctrica, que lo utiliza para la manufactura de pilas, interruptores y conmutadores automáticos, hilos eléctricos, rectificadores de arco, medidores directos de corriente continua, lámparas de vapor de Hg, lámparas incandescentes, tubos de rayos X, válvulas de radio, acumuladores eléctricos, termostatos entre otros y en la fabricación de instrumentos científicos tales como termómetros, barómetros, manómetros, marcapasos y bombas de vacío ( Jiménez, 1981; Díaz, 2005). Otra de las industrias importantes que ha hecho uso del Hg y sus derivados es la farmacéutica, para la producción de antisépticos, desinfectantes, espermicidas, amalgamas dentales, etc. Actualmente el Hg está presente en algunos medicamentos oftalmológicos.

Puesto que el Hg existe naturalmente en el ambiente toda persona está expuesta a los bajos niveles contenidos en el aire, agua y alimentos. La dieta también constituye una fuente importante de la exposición al Hg debido al consumo de peces, moluscos y otros organismos que pueden contener esencialmente metilmercurio (U.S. Department of Health and Human Services, 1999; Díaz, 2005).

Para evaluar la toxicidad del Hg deben distinguirse principalmente tres formas químicas: vapor de Hg (Hg elemental), sales inorgánicas de Hg y compuestos orgánicos de Hg.

La exposición al vapor elemental tiene efectos rápidos y dañinos para el sistema respiratorio, así como efectos neurológicos severos. El Hg inorgánico puede producir intoxicaciones agudas graves, siendo la toxicidad renal el efecto sistémico más grave y frecuente. La exposición a las formas orgánicas del Hg, resulta un tanto más perjudicial puesto que se absorben en forma más completa que las sales inorgánicas en el tracto gastrointestinal puesto que son más liposolubles. Estas son capaces de atravesar la barrera hematoencefálica y la placenta produciendo mayores efectos neurológicos y teratogénicos que las sales inorgánicas (U.S. Department of Health and Human Services, 1999).

De lo discutido hasta aquí queda claramente establecida la toxicidad diferencial del Hg y de las especies del mismo, así como la importancia de la determinación de las especies mercuriales en alimentos de origen marino, por constituir éstos una fuente de contaminación para los humanos.

### **Lantano (La)**

El La es el segundo elemento más abundante del grupo de las tierras raras, es un metal. En estado natural, es una mezcla de los isótopos  $^{138}\text{La}$  y  $^{139}\text{La}$ . Está asociado con otras tierras raras en monacita, bastnasita y otros minerales. Es uno de los productos radiactivos de la fisión del U, Th o Pu. Es el elemento más básico de las tierras raras e ingrediente importante en la manufactura del vidrio. Proporciona un alto índice de refracción al vidrio y por lo tanto es utilizado en la fabricación de lentes de gran calidad (Van Loon y Duffy, 2000).

El La puede ser encontrado en equipamientos de las casas, como son las televisiones en color, lámparas fluorescentes, lámparas ahorradoras de energías y vidrios. Todos los elementos químicos raros tienen propiedades comparables. El La puede ser raramente encontrado en la naturaleza, porque aparece en muy poca cantidad y es usualmente encontrado sólo en dos diferentes clases de minerales. El uso del La está todavía creciendo, debido en realidad a que es adecuado para producir catalizadores y para darle brillo al vidrio (Earnshaw y Greenwood, 2002).

El La es mayormente peligroso en el lugar de trabajo, debido al hecho de que se puede inhalar con el aire. Este puede causar embolia de pulmón, especialmente en exposiciones de largo período y puede producir también daños al hígado cuando es acumulado en el cuerpo humano.

El La es introducido en el ambiente en muchos lugares diferentes, mayoritariamente por industrias que procesan el petróleo. Este puede también entrar en el ambiente cuando los equipos de las casas son desechados. El La podrá gradualmente acumularse en suelos y agua y eventualmente podrá acumularse en humanos, animales y partículas del suelo. En animales acuáticos el La causa daño en las células de membranas, lo cual tiene bastante influencias negativas en la reproducción y las funciones del sistema nervioso (Van Loon y Duffy, 2000).

### **Molibdeno (Mo)**

El Mo es uno de los elementos de transición, está presente en muchas partes del mundo, pero pocos depósitos son lo suficientemente ricos para garantizar la recuperación de los costos. La mayor parte del Mo proviene de minas donde su recuperación es el objetivo primario de la operación. El restante se obtiene como un subproducto de ciertas operaciones del beneficio del Cu.

El Mo forma compuestos en los cuales presenta estados de oxidación, 0, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+. No ha sido observado como catión ionizable, pero son conocidas especies catiónicas como el molibdenilo. La química del molibdeno es extremadamente compleja y, con excepción de los halogenuros y calcogenuros, son muy pocos los compuestos simples conocidos (Earnshaw y Greenwood, 2002).

El dióxido y el trióxido de molibdeno son los óxidos más comunes y estables; otros óxidos son metaestables y, en lo esencial, son especies de laboratorio.

El Mo es esencial para todas las especies. Sin embargo, así como otros metales traza, lo que es esencial en pequeñas cantidades, es altamente tóxico en grandes dosis. Basado en experimentación animal, el Mo y sus compuestos son altamente tóxicos si es suministrado en grandes dosis, causando deformación fetal. Ha sido observada alguna evidencia de disfunción

hepática en trabajadores crónicamente expuestos a una planta soviética de Mo y Cu. Además, se han encontrado signos de gota en trabajadores de fábricas y entre los habitantes de zonas de Armenia ricas en Mo. Las características principales fueron dolores de la articulación de las rodillas, manos, pies, deformidades en las articulaciones, eritemas, y edema de las zonas de articulación (International Molybdenum Association).

### **Vanadio (V)**

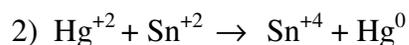
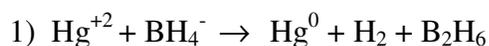
El V es un metal de transición que está ampliamente distribuido en la corteza terrestre en varios minerales, principalmente como  $V_2O_5$ , y también se encuentra presente en el petróleo crudo. Es un metal blanco grisáceo, encontrado generalmente en forma de cristales. El V puede encontrarse también como oxianión trivalente de vanadato, que tiene una estructura similar al fosfato y, por lo tanto, ha sido identificado como un inhibidor de ATPasas, ya que puede ingresar a las células por los mismos sistemas de captación que los fosfatos. Las sales de V tienen baja toxicidad por vía oral y mediana por inhalación (Nies 1999, Csuros y Csuros 2002).

El V se utiliza en pequeñas cantidades para la manufactura de caucho, plásticos, cerámicas y otros productos químicos. El  $V_2O_5$  es el compuesto más utilizado, y es empleado principalmente como aleación para dar resistencia a un tipo especial de acero, en partes de automóviles y también como catalizador en la industria de plásticos. El V puede encontrarse con valencias +2, +3, +4 y +5 y su presencia en el ambiente puede atribuirse principalmente a la combustión de petróleo crudo. Debido a que no es muy soluble y a que se combina con otros elementos y partículas, tiende a acumularse en suelos y sedimentos (ATSDR, 2005).

Para determinar As, Ba, Cd, La, Mo y V en los tejidos y conchas de bivalvos, fue empleada la técnica analítica de espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) la cual está basada en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, son producidas las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente es

medida su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo. El plasma que se utiliza en espectroscopia de emisión, por lo general está constituido básicamente por una mezcla de átomos e iones de argón. Una vez que es introducida la muestra en el equipo, ésta es atomizada debido a las altas temperaturas.

Debido a que el Hg está presente en concentraciones muy bajas en las muestras biológicas, la concentración de Hg en las muestras está por debajo del límite de detección de este elemento para el ICP-OES, por lo tanto, las determinaciones de Hg fueron realizadas un equipo de Análisis de Mercurio con Inyección de Flujo (FIAS) modelo Perkin Elmer FIAS 100. Este equipo utiliza la técnica convencional de espectrometría de absorción atómica por vapor frío (CV-AAS), la cual es aplicada desde 1964 para la determinación de trazas de Hg en matrices orgánicas. Esta técnica está basada en la reacción de muestras acuosas acidificadas, las cuales contienen al analito en su forma iónica, con un agente reductor tal como el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) o el cloruro estañoso ( $\text{SnCl}_2$ ) en un sistema cerrado, mediante cualquiera de las siguientes reacciones:



Esta reacción genera el Hg elemental, volátil a temperatura ambiente, el cual es transportado a una celda de absorción situada en la trayectoria de la radiación de Hg a una longitud de onda de 253,7 nm, mediante una corriente de gas. La señal es obtenida por la medida de la cantidad de radiación absorbida. Con este procedimiento la mayor ventaja es la inherente separación del analito de la matriz.

## Moluscos

Los moluscos son animales pertenecientes al grupo de los invertebrados marinos. Sus representantes tienen el cuerpo blando y, originalmente, todos presentan una concha calcárea (Brusca y Brusca, 1990). Los moluscos son clasificados en función de sus características morfológicas, siendo los miembros más conocidos: almejas, pepitonas, ostras, calamares, pulpos y caracoles.

Más de 50.000 especies actuales han sido descritas, además de unas 35.000 especies fósiles, puesto que los moluscos tienen una larga historia geológica y además sus conchas tienen altas probabilidades de fosilización, lo que ha proporcionado un rico registro fósil que data del Cámbrico. Han sido empleados en geología para estudios de zonación, estratigrafía, interpretaciones paleoecológicas, estudios filogenéticos y también para el estudio de contaminación ambiental (Castillo y García-Cubas, 1984). El enorme interés del **hombre** en los moluscos no sólo recae en la importancia ya mencionada, pues los moluscos representan también una importante fuente de alimentación para la especie humana.

A pesar de las acusadas diferencias en su apariencia superficial entre caracoles, almejas, ostras y calamares, todos los moluscos responden a un mismo patrón estructural. El molusco generalizado es un animal acuático que vive en el mar, en agua dulce o en tierra, que va alimentándose durante su desplazamiento sobre la superficie de un sustrato duro. Posee simetría bilateral, mide varios centímetros de longitud y la forma de su cuerpo es ovoide (Ruppert y Barnes, 1996).

Los moluscos se dividen en las siguientes clases:

Clase Monoplacophora

Clase Gastropoda

Clase Scaphopoda

Clase Polyplacophora

Clase Bivalvia

Clase Cephalopoda

Clase Aplacophora

Los bivalvos son moluscos con dos valvas (Princ. y Varela, 1996). La clase *Bivalvia*, también denominada *Pelecypoda* o *Lamellibranchia*, incluye a animales tan conocidos como almejas, ostras y mejillones. Los bivalvos están comprimidos lateralmente y poseen una concha formada

por dos valvas unidas dorsalmente, y que cubren totalmente el cuerpo del animal (Ruppert y Barnes, 1996). Son encontrados enterrados en fondos blandos (infauna); como habitantes fijos de superficies y estructuras rígidas; ó pueden encontrarse libres sobre los fondos (epifauna). Algunas especies perforan el sustrato (roca o madera) y algunas son más comensales o parásitos.

En las conchas de los bivalvos pueden observarse gran variedad de tamaños, formas, colores y dibujos esculpidos en la superficie. El tamaño fluctúa desde conchas diminutas (0,2 cm) hasta especies que pueden alcanzar 150 cm de largo y un peso de 250 kg.

En el borde anterior del manto pueden distinguirse tres pliegues; interno, medio y externo. El pliegue interno es muscular, el medio destaca por su función sensorial y el externo está relacionado con la secreción de la concha. La concha está dividida en dos valvas unidas dorsalmente en la charnela, que consiste en un ligamento elástico formado por conquiolina y secretado por el manto, no está muy calcificado por lo que permanece flexible y elástico. El músculo o "pie" característico de los moluscos, en los bivalvos puede presentarse modificado o muy reducido según el hábito de las diferentes especies. Típicamente, las especies que viven sobre sustratos blandos como fangos y arenas, presentan un pie que les permite excavar y tiene forma de hacha. Las especies sésiles pueden mantenerse adheridas al sustrato bien sea por cimentación, como las ostras, o mediante la secreción de una serie de filamentos que conforman el biso (mejillones) (Ruppert y Barnes, 1996).

Estos organismos logran su alimentación directamente por absorción de materia orgánica disuelta en el agua y por ingestión de las partículas en suspensión. Las partículas minerales y orgánicas al ser filtradas, son retenidas a su vez por las branquias recubiertas de mucus y ciliadas, e ingeridas (así como parcialmente digeridas) en el estómago gracias a una serie de enzimas. Los residuos de la digestión, luego de pasar por el intestino, son evacuados al exterior, con las heces. La tasa de filtración depende de la temperatura, de la cantidad y la calidad del alimento disponible, de las corrientes marinas y de la propia talla del molusco (Luchini, 2004). En condiciones favorables, permanecen todo el día filtrando. Sin duda alguna, el papel primordial de este mecanismo es la captación de alimentos, pero también funciona como mecanismo eliminador de los productos de

desecho del tracto digestivo y los riñones y trae consigo el aporte necesario de oxígeno para el desarrollo de sus procesos metabólicos (Capelo y Rada, 2003).

Los bivalvos entonces, por ser filtradores, sufren de manera intensa la acumulación de contaminantes. Muchas especies de bivalvos, como las ostras y almejas, han sido ya usadas como una especie de centinela en varios estudios medioambientales, ya que acumulan agentes contaminantes en sus tejidos, alcanzando niveles de concentración mucho más altos que las concentraciones ambientales del agua, por lo que son consideradas como biomonitores.

En este estudio fueron empleados para las determinaciones de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V, los moluscos bivalvos descritos a continuación, por ser estas especies las más comúnmente consumidas como producto alimenticio, que son abundantes en la zona de estudio y que han sido referenciadas, algunas de ellas, previamente en estudios similares.

La ostra (*Crassostrea rhizophorae*) es una especie grande de hasta 100 mm, tiende a ser redondeada, la valva derecha es plana mientras que la izquierda es abombada. Esta última está fija al sustrato cuando la larva sufre la metamorfosis. El hábitat de la ostra *Crassostrea rhizophorae* está situado en lagunas costeras, fijas principalmente a raíces de mangle rojo (*Rhizophorae mangle*), desarrollándose formando bancos, en aguas someras entre las marcas de marea alta y baja. Estas aguas varían desde aguas transparentes a relativamente turbias. Esta especie es explotada comercialmente, tanto a partir de la extracción natural como cultivada. Está distribuida en la Costa Suroriental de Norteamérica, Golfo de México y Zona Noroccidental del Mar Caribe, en lagunas costeras de la región Oriental de Venezuela (Capelo y Rada, 2003).

La pepitona (*Arca zebra*) especie que posee una concha subrectangular mediana a grande, que alcanza hasta los 70 mm de largo, de color blanca-marrón con marcas marrón oscuro dispuestas en zigzag. La superficie de la concha está cubierta por un periostraco pardo. Es común encontrarla sobre rocas formando densos bancos en aguas someras hasta 50 m de profundidad (Macsotay y Campos, 2001). *Arca zebra* es una especie muy explotada en el nororiente de Venezuela en los Estados Sucre y Nueva Esparta, constituyendo la principal pesquería de los moluscos del nororiente de Venezuela.

La atrina (*Atrina seminuda*) tiene una concha grande en forma de cuña, ornada con costillas radiales espinosas, con un declive ventral liso. El periostraco es microscópico. Tiene hábito endobéntico, se fija fuertemente por un biso, dentro de sedimentos de grava o arena gruesa, en ambientes de alta energía (Macsotay y Campos, 2001). Muy popular su explotación en la Isla de Coche.

Los mejillones colectados para este estudio fueron de los géneros *Perna*, *Modiolus* y *Brachidontes*. Del género *Perna* fueron encontradas dos especies la *P. perna* y la *P. viridis*. La superficie de las conchas es lisa, con sólo líneas de crecimiento, estando cubierto con periostraco de colores varios con irisaciones azules y verdes para los *Perna viridis* y de marrón oscuro a rojizo, en los *Perna perna*. En Margarita, este género precisa aguas marinas de salinidad normal, bien circuladas y oxigenadas. Grandes colonias suelen desarrollarse en sustratos duros, no necesariamente rocosos. Estos son probablemente los bivalvos marinos de mayor consumo en Venezuela, son cultivados en gabarras mejilloneras (Macsotay y Campos, 2001). Del género *Brachidontes* fue colectada la especie *B. modiolus*. Estos son organismos infaunales encontrados enterrados en la arena, tienen nutrición suspensivora y son muy frecuentes en aguas someras salobres. Los individuos de esta especie son de pequeño tamaño, 3 cm de largo los de mayor tamaño y suelen hallarse en grandes cantidades. Del género *Modiolus* no fue posible identificar la especie, sin embargo, este género comprende un importante grupo de bivalvos marinos de la familia *Mytilidae* de amplia distribución en aguas templadas y tropicales donde ocupa una gran diversidad de habitáculos.

La ostra perlera, *Pinctada imbricata*, conocida coloquialmente como “madreperla” es una especie epifaunal sésil común, tiene concha de tamaño mediano, inequivalvo e inequilateral, y quebradiza; valva izquierda mas inflada que la valva derecha. Posee color externo, pardo canela, con rayas tonos púrpura, marrón o negras. Los ejemplares adultos se hallan cubiertos por epibiontos: algas calcáreas incrustantes, poliquetos tubícolas y balánidos. Tiene una elevada rata de reproducción y habita en grupos de 3 a 14 individuos, sobre fondos de arena cuarzosa, ni limo, ni rocas. Esta distribuída desde la Florida meridional hasta Brasil y en toda la provincia Caribe-Antillana. En Venezuela, ha sido encontrada en los Roques, Cubagua y Coche (Macsotay y Campos, 2001).

## Antecedentes

Estudios realizados en Venezuela, así como en otros países, han mostrado la capacidad que tienen los organismos acuáticos, como moluscos y peces, para acumular agentes contaminantes en sus tejidos blandos, en niveles de concentración mucho mayores que los encontrados en el agua; por lo tanto, esto permite su empleo como indicadores en estudios ambientales y toxicológicos.

Estudios realizados internacionalmente, han utilizado las conchas de moluscos bivalvos, también para el biomonitoreo de la acumulación de metales en estos organismos, que permite evidenciar la calidad del ambiente donde residen.

- **Jaffe *et al.* (1995)** y **Jaffe *et al.* (1998)**. El estudio del año 1995 está clasificado como el primer estudio realizado en Venezuela en el cual fuera utilizado un bivalvo (*Tivela mactroides*) para la determinación de los efectos de contaminación aportada por el Río Tuy de compuestos orgánicos y metales pesados generados por actividades antrópicas sobre las costas centrales venezolanas. Los bivalvos fueron colectados en siete estaciones de muestreo localizadas entre el pueblo de Machurucuto y la Bahía de Higuerote, Venezuela, cubriendo aproximadamente 70 km de línea de costa. Las muestras fueron colectadas a ambos lados (este y oeste) de la boca del Río Tuy, que tiene una pluma cuyo movimiento conocido es en dirección noroeste. En las muestras fueron detectados y cuantificados ambos tipos de hidrocarburos del petróleo, tanto alifáticos (n-alcános y UCM) como poliaromáticos (PAHs). Fue encontrada como fuente primaria de estos hidrocarburos, los combustibles fósiles. Los halogenuros orgánicos encontrados consistieron mayormente de bifenilos policlorinados (PCBs) y algunos pesticidas clorinados, principalmente del grupo del DDT. Metales pesados como Pb, Cu, Ni, Zn, Cr and Cd fueron analizados en las muestras. Los resultados muestran claramente la influencia de la pluma del Río Tuy en la calidad del agua de la zona costera, particularmente localizada al oeste de la boca del río. Una estación de muestreo, localizada al este de la boca del río, también mostró la influencia significativa de la pluma del río.

En el año 1998, el mismo equipo de investigadores realizaron un estudio similar para la determinación de líneas base de los niveles de contaminantes orgánicos y metales pesados

utilizando la ostra (*Isognomon alatus*) residente en el Parque Nacional Morrocoy, en el Estado Carabobo, como a 150 km al este de Caracas. Fue reportada al área como prístina para el momento en que fue llevado a cabo el estudio.

- **LaBrecque et al. (2004)** determinaron metales traza como Fe, Cu, Zn, Pb, V en tejidos blandos crudos y tejidos comerciales de almejas (*Tivela mactroidea*) haciendo uso comparativo de las técnicas de WD-XFR y ICP-OES. Confirmaron la buena precisión del método ICP-OES. La comparación establecida mostró un solo caso de contaminación entre los 5 sitios diferentes de procesamiento de muestras, a pesar de que el procesamiento fue realizado en lugares poco aseados. El V fue el único, entre los elementos determinados, cuyas concentraciones fueron consideradas un riesgo para la salud. Los valores determinados de este elemento fueron 2,4 y 5,2  $\mu\text{g/g}$  estableciéndose la superación del límite sugerido para este elemento por la U.S. EPA de 1  $\mu\text{g/g}$ .

- **Azocar (2005)** evaluó la acumulación de Mn, Fe, Ni, Cu, Cr, Cd, Ti, V, Ba y Sr en los tejidos blandos de *Tivela mactroidea* colectados en 8 sitios a lo largo de la costa venezolana, comprobándose su habilidad para acumular dichos metales traza y en mayor proporción V y Ba. Además, fueron evaluada la composición proximal de las muestras (proteínas, lípidos, carbohidratos, cenizas y valor calórico), obteniéndose uniformidad en estos valores. Concluyó que la variación espacial tiene un menor impacto sobre la bioacumulación de metales traza que la variación temporal.

- **Acevedo (2006)** determinó Mn, Mg, Fe, Ni, Cu, Cr, Co, Pb, Cd, Zn y Ba en los tejidos blandos del molusco *Crassostrea rhizophorae*. Las muestras fueron colectadas en cuatro zonas costeras de Venezuela: Golfete de Cuare (Edo Falcón), Buche (Higuerote, Edo. Miranda), Isla Larga (Mochima, Edo. Anzoátegui y Sucre) y Laguna de la Restinga (Margarita, Edo. Nueva Esparta). Las muestras fueron sometidas a tratamiento químico, a través de una digestión convencional abierta con  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y HF, para luego proceder a la determinación de los metales a través de la técnica de ICP-OES. Fueron encontradas concentraciones altas de Cu y Mn en las muestras de Buche, Higuerote. Concentraciones de Cd y Mg son significativamente mayores en las muestras de Cuare y las concentraciones de Zn, Fe y V fueron mayores en los tejidos blandos

de los organismos colectados en Isla Larga. Los resultados obtenidos corroboran la capacidad de la ostra *Crassostrea rhizophorae* para ser empleada en estudios de índole ambiental y toxicológica.

- **Liang *et al.* (2004)** colectaron en 8 sitios de muestreo a lo largo de la línea de costa del mar chino Bohai moluscos; 2 especies de gasterópodos (*Rapana venosa* y *Neverita didyma*) y 3 de bivalvos (*Mytilus edulis*, *Crassostrea talienwhanensis* y *Ruditapes philippinarum*), para la investigación de la concentración de metales pesados (Cd, Co, Cu, Ni, Pb y Zn) en sus tejidos. Fue empleado un espectrómetro de masa con plasma inductivamente acoplado usando un nebulizador a presión. Fue validado el método con la determinación de dichos metales en dos materiales certificados, comprobándose la precisión del método. Los resultados mostraron que *Crassostrea talienwhanensis* posee una mayor habilidad de bioacumulación de Cu y Zn que las demás especies. *Rapana venosa* mostró mayor capacidad de acumulación para Cd. *Ruditapes philippinarum* mostró mayor capacidad de acumulación para Ni. Los autores concluyeron que, debido a su especial capacidad de bioacumulación, las especies *Rapana venosa* y *Ruditapes philippinarum* tienen el potencial para ser usadas como biomonitores para controlar la contaminación acuática de metales pesados.

- **Maanan (2007)** recolectó almejas (*Venerupis decussatus*), mejillones (*Mytilus galloprovincialis*) y ostras (*Crassostrea gigas*), de diferentes ambientes costeros de Marruecos para la determinación de la acumulación de metales pesados (Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Zn y Ni) en sus tejidos. Las concentraciones de Hg y Pb fueron medidas por métodos AFS y ICP-MS respectivamente, mientras que el resto de los metales (Cd, Cr, Cu, Mn, Zn y Ni) fueron cuantificados por AAS. Los resultados de concentraciones de metales, en tejidos blandos, obtenidas en promedio fueron: 7,2 mg/kg (Cd); 9,6 mg/kg (Pb); 0,6 mg/kg (Hg); 26,8 mg/kg (Cu); 8,8 mg/kg (Cr); 292 mg/kg (Zn); 20,8 mg/kg (Mn) y 32,8 mg/kg (Ni). Las mayores concentraciones se encontraron en la zona sur provenientes del área industrial de Jorf Lasfar. Las relaciones entre las concentraciones de metales y la época de recolección para cada especie mostraron perfiles muy similares con picos alrededor de primavera-verano. Los análisis estadísticos indican las variadas especies, mostrando diferentes capacidades de acumulación de metales dependiendo del sitio de estudio y la época del año.

- **Liu et al. (2007)** realizaron estudios de metales pesados y contaminantes orgánicos en diferentes especies de mejillones béticos provenientes del mar de Bohai. Estos muestran que, las concentraciones de Cd comúnmente exceden los estándares nacionales de calidad biológica. Adicionalmente, un sitio localizado en Laizhou Bay muestra altos promedios de concentraciones de As, Hg y Pb con respecto a los demás sitios de muestreo. Niveles residuales de hidrocarburos de petróleo en diferentes sitios en Liaodong Bay también exceden los lineamientos de calidad. El contenido y demás características composicionales del DDT y sus metabolitos en mejillones sugieren la probabilidad de potenciales riesgos económicos para el ambiente bético local.

- **Rojas et al. (2001)** realizaron estudios de monitoreo de metales pesados en tejidos blandos comestibles de bivalvos; ostra (*Crassostrea sp.*) y mejillón verde (*Perna viridis*) colectados en cinco localidades en Trinidad a lo largo de la línea de costa del Golfo de Paria y seis localidades en Venezuela. Fueron optimizados y validados usando materiales estándares de referencia, métodos de análisis simples y de bajo costo. Cd, Cu, Pb, Ni y Zn fueron analizados por espectrometría de absorción atómica de llama. Hg fue determinado por espectrometría de absorción atómica por vapor frío. Los intervalos de concentración obtenidos para la especie (*Perna viridis*) fueron, Cd (<0,01- 0,61 µg/gph); Cu (1,02- 3,43 µg/gph); Cr (0,06- 0,20 µg/gph); Hg (0,022- 0,17 µg/gph); Ni (0,22- 1,30 µg/gph); Zn (8,75- 89,23 µg/gph) Los intervalos de concentraciones obtenidos para las ostras fueron, Cd (<0,01- 0,53 µg/gph); Cu (1,38- 52,10 µg/gph); Cr (< 0,02- 1,23 µg/gph); Hg (0,01- 0,08 µg/gph); Ni (< 0,01- 0,48 µg/gph); Zn (24,87- 776,59 µg/gph). El estudio confirmó que las ostras tienen mayor capacidad para acumular Cu, Zn que el mejillón verde. Adicionalmente, las concentraciones de Cu y Zn en ostras (*Crassostrea sp.*) en los diferentes puntos de muestreo del Golfo de Paria, excedieron los estándares locales e internacionales. Sin embargo, el mejillón verde (*Perna viridis*) presentó, en general, niveles de concentración aceptables para el consumo humano.

**Huanxin et al. (2000)** Colectaron ostras y sedimentos de la mayor cantidad de bahías y estuarios del US Golfo de México desde 1986. Fueron analizados Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en muestras seleccionadas de tejidos blandos de ostras, conchas y sedimentos. Las concentraciones variaron considerablemente de localidad a localidad pero las relaciones de los metales se mantuvieron relativamente constantes. Cu y Zn estaban enriquecidos en los tejidos de las ostras, lo que está

relacionado con sus funciones fisiológicas. Cd estuvo enriquecido en las conchas de las ostras por su facilidad de sustitución con el Ca. Las concentraciones de Pb y Cr en ostras son significativamente más bajas que en los sedimentos, sugiriendo una buena discriminación por las ostras en contra de este metal. Las variaciones en las concentraciones de los metales son resultado tanto de fuentes naturales como de actividades humanas.

- **Dick et al. (2007)** reportaron la distribución de elementos, en las bandas de crecimiento de las conchas de almejas de la especie *Laternula elliptica*, la cual está continuamente expuesta a los cambios ambientales bruscos de la costa de la Península Antártica, cuyo ambiente está caracterizado por un calentamiento rápido. Establecieron un análisis de resolución espacial para Al, Fe, Mn, Cu, Pb y U en el umbo (parte anterior, mas antigua de la concha), a través de ablación laser con plasma inductivamente acoplado por espectrometría de masas (LA-ICP-MS). Las relaciones de los elementos en el umbo no se asemejan ni a las encontradas en las aguas en donde viven estos organismos, ni al material sedimentario en Potter Cove y tampoco a la composición basal encontrada en la corteza terrestre. Mn y Cu fueron preferentemente incorporados en el umbo. Existe un fuerte descenso de la adición de elementos con el tiempo, esto indica que el incremento de los elementos en el umbo y la matriz de las conchas es un reflejo tanto de las funciones ecofisiológicas del animal como de la historia de vida. Estos efectos necesitan ser considerados en el contexto del uso potencial de las conchas de *Laternula elliptica* como registros ambientales.

- **Yap et al. (2003)** estudiaron la distribución de Cd, Pb y Zn en los tejidos blandos y conchas del mejillón green-lipped *Perna viridis*, tanto de muestras colectadas como de muestras criadas en el laboratorio. Los resultados mostraron que el Cd, Pb y Zn fueron fácilmente acumulados en todas las conchas. En las muestras de mejillones de 12 localidades a lo largo de la costa oeste de la Península de Malasia, las relaciones de los metales en las conchas con respecto a los metales en los tejidos blandos fueron diferentes en cada sitio de muestreo. Sin embargo, los niveles de Cd y Pb en las conchas fueron siempre mayores que los encontrados en los tejidos, mientras que el nivel de Zn fue más alto en los tejidos que en las conchas. En comparación con los tejidos blandos, el grado de variabilidad para las concentraciones de Pb y Cd en las conchas fue menor. Los bajos grados de variabilidad y coeficientes de correlación significativos ( $P < 0,05$ ) para Cd y

Pb dentro de las conchas corrobora el uso de las conchas de mejillones como biomonitores adecuados para estos dos metales en preferencia a los tejidos blandos, esto indica que hay más precisión (mas bajo coeficiente de variación) en la determinación de las concentración de metales en las conchas que en los tejidos blandos. El trabajo con las muestras criadas en el laboratorio mostró que los patrones de depuración en las conchas no fueron similares a los de los tejidos a pesar de que sus patrones de acumulación fueron similares. Esto indica que la depuración de los metales pesados en las conchas no fue afectada por las condiciones fisiológicas de los mejillones. Por lo tanto, los autores concluyen que mientras que la concentración de Zn puede ser regulada por el tejido blando, las concentraciones de Cd, Pb y Zn incorporadas a las matrices de las conchas se mantienen. Estos resultados soportan el uso de las conchas de *Perna viridis* como materiales biomonitores potenciales por largos periodos de tiempo de la contaminación por Cd, Pb y Zn.

En general, los estudios de contaminación marina en Venezuela han sido muy limitados y particularmente relacionados a estudios de sedimentos. La gran mayoría de estudios acerca de bivalvos no han sido orientados hacia la determinación de metales pesados ni de su empleo como biomonitores de contaminación, sino más bien hacia la biodiversidad de especies en el ecosistema, crecimiento, madurez sexual, ciclo de reproducción entre otros. Sin embargo, los limitados estudios de metales pesados en bivalvos existentes en Venezuela, han sido enfocados en la determinación de metales pesados, que pueden ser detectados con técnicas analíticas multielementales como ICP-OES. Cabe destacar que, a pesar de tener tanto el Hg como el As un considerable nivel de toxicidad, presentan dificultad para su determinación en estos organismos, puesto que su intervalo de concentración mínimo está en el rango de los ng/g; por lo tanto suelen ser determinados en organismos con una mayor masa corporal, como peces (Díaz, 2005) y corales (Pereira, 2006) ó utilizando técnicas como la espectrometría de absorción atómica por vapor frío para Hg, por tener límites de detección mucho más bajos que otras técnicas.

En Venezuela han sido realizados estudios de aguas para la determinación de As. Tal es el caso del trabajo realizado por Agreda *et al.*, (2006) en el cual fue evaluado el contenido de As de las principales fuentes de abastecimiento de agua para el consumo humano del estado Carabobo, Venezuela. Las muestras estudiadas no demuestran niveles detectables de As en ninguna de sus

formas orgánicas o inorgánicas, que superen el límite de detección correspondiente a la técnica aplicada (0,001 ppm).

## METODOLOGÍA

### **Descripción general de la zona de estudio**

La Isla de Margarita está ubicada al noreste de la República Bolivariana de Venezuela y conforma, junto con las islas de Coche, Cubagua y otros pequeños islotes, el Estado Nueva Esparta, único estado insular del país (Figura 1). La Isla de Margarita presenta los siguientes límites: por el norte 10° 51' 50" (Cabo Negro), por el sur 11° 11' 06" (Punta de Mangle), por el este 63° 46' 40" (Punta de Ballena) y por el oeste 64° 24' 32" (Punta de Arena). Tiene una superficie de 1150 Km<sup>2</sup> (Morante *et al.*, 2005).

La isla está caracterizada por la presencia de dos macizos montañosos, dispuestos en sentido este-oeste, unidos entre sí por un istmo de relieve muy bajo, una albufera ([laguna litoral de agua salina](#), separada del [mar](#) por un cordón de arenas pero en comunicación con el mar por uno o más puntos; La Restinga) y una simple línea de playa. El macizo occidental es conocido con el nombre de Península de Macanao y el oriental como Paraguachoa, aunque es frecuentemente denominado Margarita Oriental.

Desde el punto de vista geológico, la Isla de Margarita es considerada como parte del Sistema Montañoso del Caribe. Está ubicada en la plataforma continental, la cual, en esta región, es excepcionalmente ancha, más de 95 Km, y exhibe una compleja topografía de fondo, aparentemente determinada por la estructura regional. La isla está constituida por una serie de rocas metasedimentarias, rocas ígneas básicas y ultrabásicas, algunas rocas ígneas sin metamorfismo posterior y rocas sedimentarias del Eoceno, Mioceno y Plioceno (Morante *et al.*, 2005).

La Península de Macanao presenta un macizo central alargado de rumbo oeste-este, desde el Cerro Macanao, que es el más alto (760 m.s.n.m), hasta el Cerro Guarataro. De esta región axial parten varios estribos secundarios orientados de norte a sur, entre los cuales se encuentran valles profundos, el más importante es el de San Francisco (Bellizzia *et al*, 1983).

La planicie costera, no sobrepasa las alturas de los 100 m y presenta un mejor desarrollo en su extremo occidental y sobre todo en el oriente de la Península de Macanao. El macizo central está constituido por un complejo de rocas ígneo-metamórficas y las partes bajas por rocas sedimentarias del Neógeno y Cuaternario (González de Juana, 1968).

La parte oriental de la Isla de Margarita está formada por un macizo montañoso extendido más o menos en dirección norte-sur, desde el norte de Porlamar hasta Cabo Negro. Una extensa planicie costera extendida en la parte meridional y occidental del macizo central, que llega hasta la Península de Macanao y está ocupada en gran parte por albuferas y lagunas (Bellizzia *et al*, 1983).

El drenaje en la isla es principalmente del tipo dendrítico, originándose en las serranías montañosas desplazándose por las laderas hasta desembocar en el mar Caribe. Los ríos presentan un régimen de escurrimiento bastante irregular, presentándose secos la mayor parte del año y torrenciales por cortos periodos, típicos de zonas de baja pero intensa y concentrada precipitación anual (Morante *et al.*, 2005). El rápido y torrentoso drenaje causado por las lluvias que ocasionalmente caen sobre esta región, ha producido una serie de valles anastomosados profundos, separados por extensas planicies (Bellizzia *et al*, 1983).

El clima de Margarita es semiárido y árido, a excepción de la parte central del macizo montañoso, zonas más altas, donde predomina una vegetación de tipo tropófilo, con árboles de gran altura. En las partes bajas la vegetación es xerófila, caracterizada por pequeños arbustos, cactus y plantas espinosas. La temperatura media es 26,8°C.

El estudio realizado comprende zonas de muestreo caracterizadas por la abundancia, alto nivel de captura y comercialización de moluscos bivalvos destinados al consumo humano. Además, la

mayoría de las zonas presentan una situación geográfica que puede favorecer la acumulación de materiales antrópicos, por estar localizadas próximas a lugares impactados por las actividades humanas. Basados en estos criterios, fueron seleccionados siete puntos de muestreo: Laguna de La Restinga, Laguna de las Marites, Bahía La Galera, Punta de Piedras, Bella Vista, Isla de Coche e Isla de Cubagua.

*La Laguna de las Marites* (Figura 2) está ubicada en el litoral sureste en la planicie costera de la Isla de Margarita y ocupa una superficie de 3,7 Km<sup>2</sup>. Es una albufera de poca profundidad, comprende la presencia de mangles, caños y canales, así como una variedad en la fauna del ecosistema. Esta laguna no recibe afluentes fluviales. Sin embargo, presenta problemas con las aguas servidas de las poblaciones aledañas debido a los efluentes de la planta de tratamiento de Los Bagres.

*La Laguna de la Restinga* (Figura 3) está separada del mar Caribe por una barra arenosa o restinga de 23 km de largo, unos 50 m de ancho máximo y una profundidad menor a 2 m. Hacia el sur la laguna existe una comunicación con el mar a través de una boca donde la laguna alcanza su mayor profundidad. Las bajas precipitaciones y la ausencia de afluentes importantes de agua dulce determinan los altos niveles de salinidad. Aproximadamente, 1Km<sup>2</sup> de manglar rodean y cubren la Laguna de La Restinga. Muchas lagunas interiores interrumpen la extensión del manglar con diversidad de canales que lo cruzan en todas las direcciones creando condiciones ideales para el desove y desarrollo de muchas especies marinas (Hoyos, 1985), que son de consumo humano.

*Isla de Cubagua* (Figura 4) está ubicada al sur de la isla de Margarita y al oeste de Coche, tiene como especial interés las ruinas de Nueva Cádiz y sus hermosas playas de aguas cristalinas. Cubagua cuenta con 24 km<sup>2</sup> de extensión, pocos habitantes y escasas construcciones (Fondo mixto de turismo Nueva Esparta, 2006).

*Isla de Coche* (Figura 5) tiene 11 Km de longitud con 6 Km de ancho. Comprende pequeños pueblos como San Pedro de Coche, El Bichar, Guinima, El Amparo, El Guamache y La Uva,

constituyendo la actividad pesquera el medio principal de vida. También tiene salinas con gran producción. Representa una isla con parajes turísticos por excelencia.

*Laguna de Punta de Piedras* (Figura 6) está ubicada cercana al puerto donde arriban los ferrys y barcos en la isla de Margarita. Según cuentan sus pobladores, hace muchos años, el paseo por la Laguna de Punta de Piedras fue referencia de atractivo turístico en la Isla, con caminerías y puentes que permitían admirar su belleza natural. Actualmente, la biodiversidad de esta zona ha sido perjudicada por la gran cantidad de basura y aguas servidas que se depositan allí a diario, observándose el estancamiento de las aguas en el canal de drenaje ubicado justo al frente de las viviendas.

*Bahía de la Galera* (Figura 7) es una de las playas más visitadas de la importante ciudad de Juangriego, pues sus atardeceres y el Fortín de La Galera son el atractivo por excelencia. Debe su nombre a un barco hundido encontrado en la bahía. Tiene un tráfico comercial considerable y sus pobladores practican la pesca y recolección de los bivalvos estudiados.

*Bella Vista* (Figura 8) playa ubicada en el Distrito Mariño, en la parte sureste de la Isla, muy cerca de la congestionada ciudad de Porlamar, capital comercial del Estado Nueva Esparta. Tiene alrededor numerosos hoteles y servicios turísticos. Presenta tráfico comercial importante y actividad pesquera de los bivalvos estudiados.

La tabla A1.1 del Apéndice 1, presenta las coordenadas de los puntos de muestreo utilizando un Sistema de Posicionamiento Global (GPS), Datum WGS84. En las Figuras 1 a la 8 son representados en el mapa dichos puntos.

### **Colección y conservación de muestras**

Las muestras de bivalvos fueron colectadas durante los meses de octubre y noviembre de 2007. Los bivalvos seleccionados fueron ostras de mangle (*Crassostrea rhizophorae*); ostras perleras (*Pinctada imbricata*); pepitonas (*Arca zebra*); y variadas especies de mejillones (*Perna perna*, *Perna viridis*, *Modiolus sp*, *Braquiodontes modiolus*, *Atrina seminuda*).

El protocolo de muestreo consistió en tomar las muestras de fondo, de forma manual, por medio de inmersión con un equipo especializado. Las muestras de ostras de mangle (*Crassostrea rhizophorae*) fueron la excepción de este protocolo puesto que ellas son encontradas, adheridas a



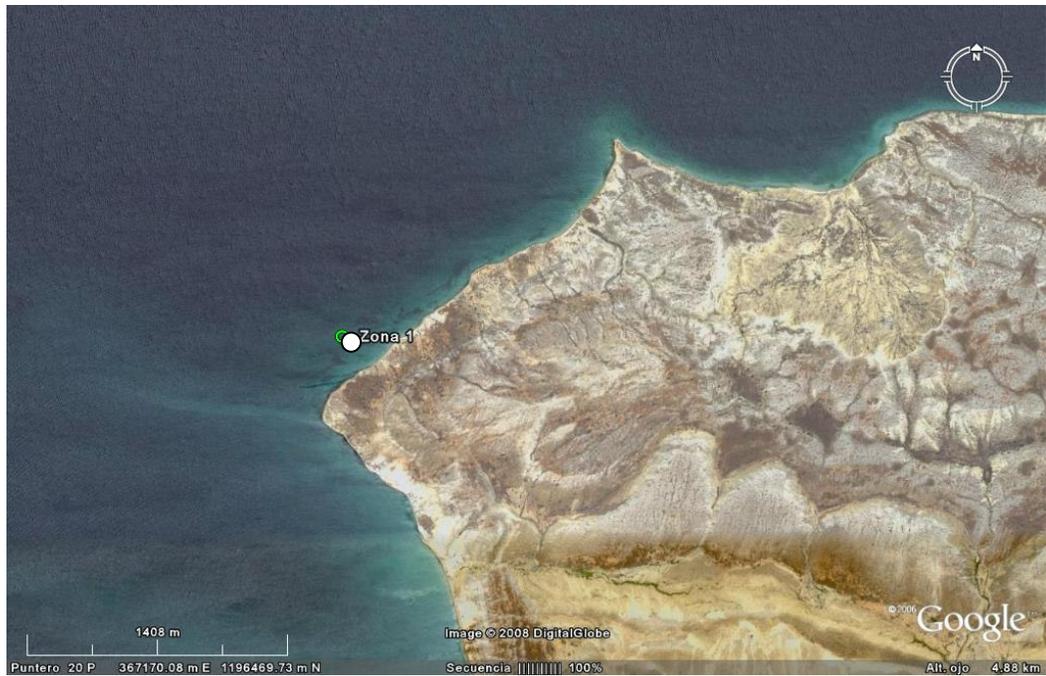
**Figura 1. Puntos de muestreo (fuente: Google Earth 2007)**



**Figura 2. Laguna de Las Marites (fuente: Google Earth 2007)**



**Figura 3. Laguna de La Restinga (fuente: Google Earth 2007)**



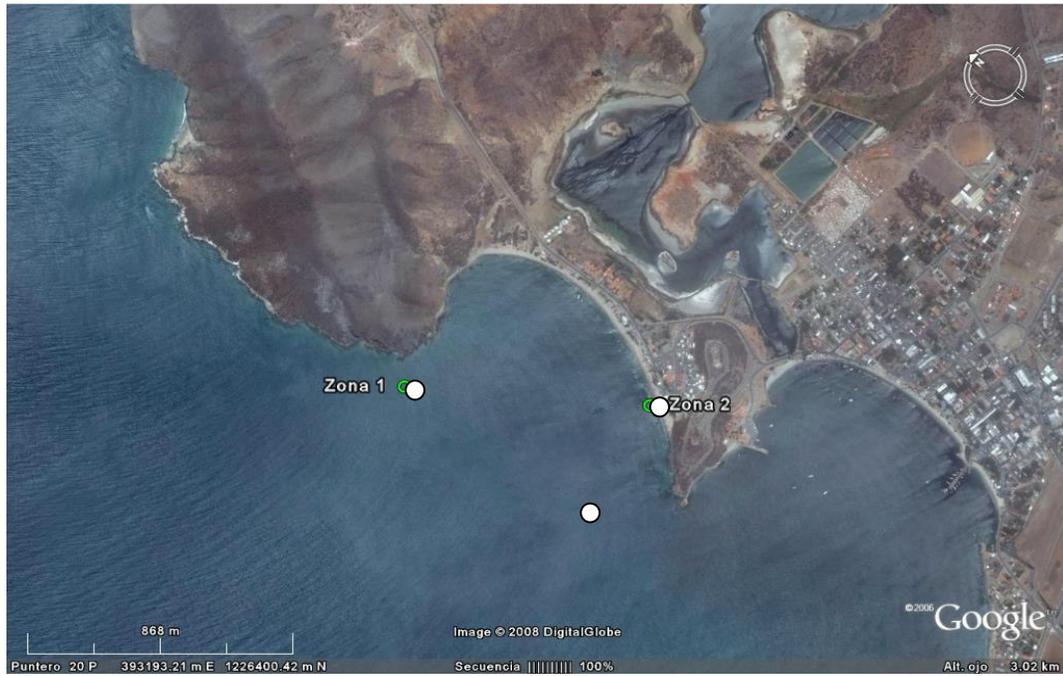
**Figura 4. Isla de Cubagua (fuente: Google Earth 2007)**



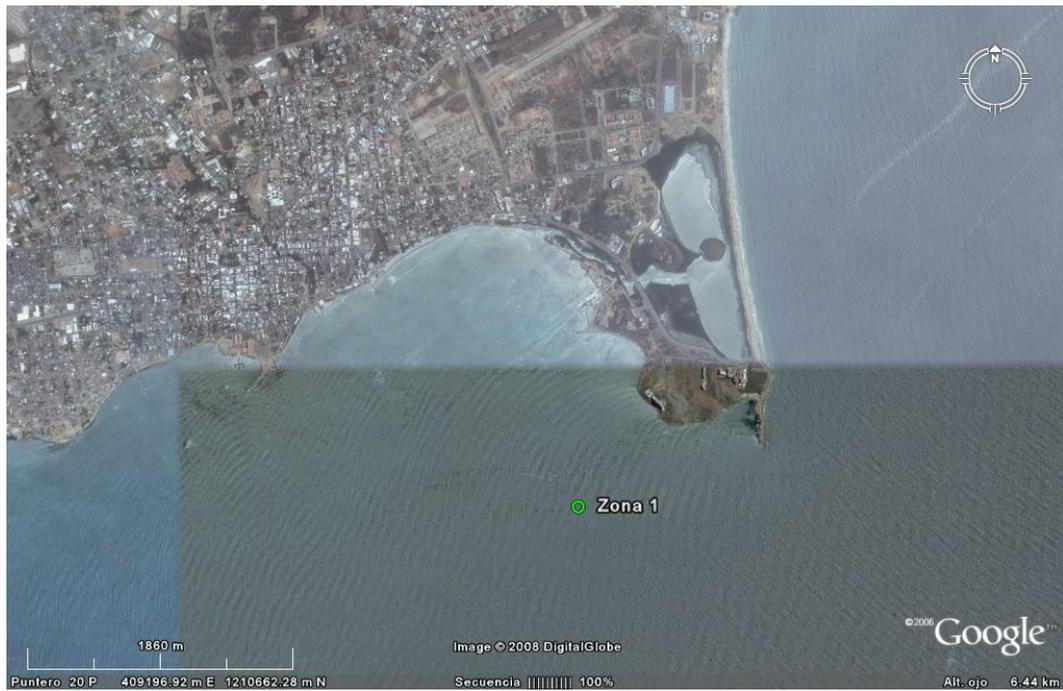
**Figura 5. Isla de Coche (fuente: Google Earth 2007)**



**Figura 6. Punta de Piedras (fuente: Google Earth 2007)**



**Figura 7. Bahía de La Galera (fuente: Google Earth 2007)**



**Figura 8. Bella Vista (fuente: Google Earth 2007)**

las raíces de los mangles cercanas a la superficie, por lo tanto, con la ayuda de un cuchillo de acero inoxidable fueron colectadas directamente de las raíces. Las cantidades totales recolectadas de individuos por especie y por lugar son mostrados en la tabla 1.

Una vez colectados los individuos, su exterior (las conchas) fue lavado con agua de mar para eliminar cualquier material adherido (esponjas, tunicados, algas), guardados en bolsas plásticas debidamente rotuladas y luego colocados en una cava con hielo a una temperatura alrededor de -15°C, para ser transportados al laboratorio. En el laboratorio, el exterior (las conchas) de los individuos fue lavado con agua destilada y eliminados en su mayor parte la gran cantidad de restos de algas y otros organismos adheridos a las mismas. A continuación, fueron conservadas en un refrigerador a una temperatura de -18°C hasta su posterior tratamiento físico.

### **Tratamiento físico de muestras**

Las muestras fueron descongeladas a temperatura ambiente y luego determinadas las dimensiones de cada individuo: alto, ancho y largo, mediante el uso de un vernier digital plástico. Acto seguido, cada individuo fue pesado, y luego separando cuidadosamente la concha del tejido blando, determinados el peso húmedo por muestra de cada uno de ellos, mediante el uso de una balanza digital.

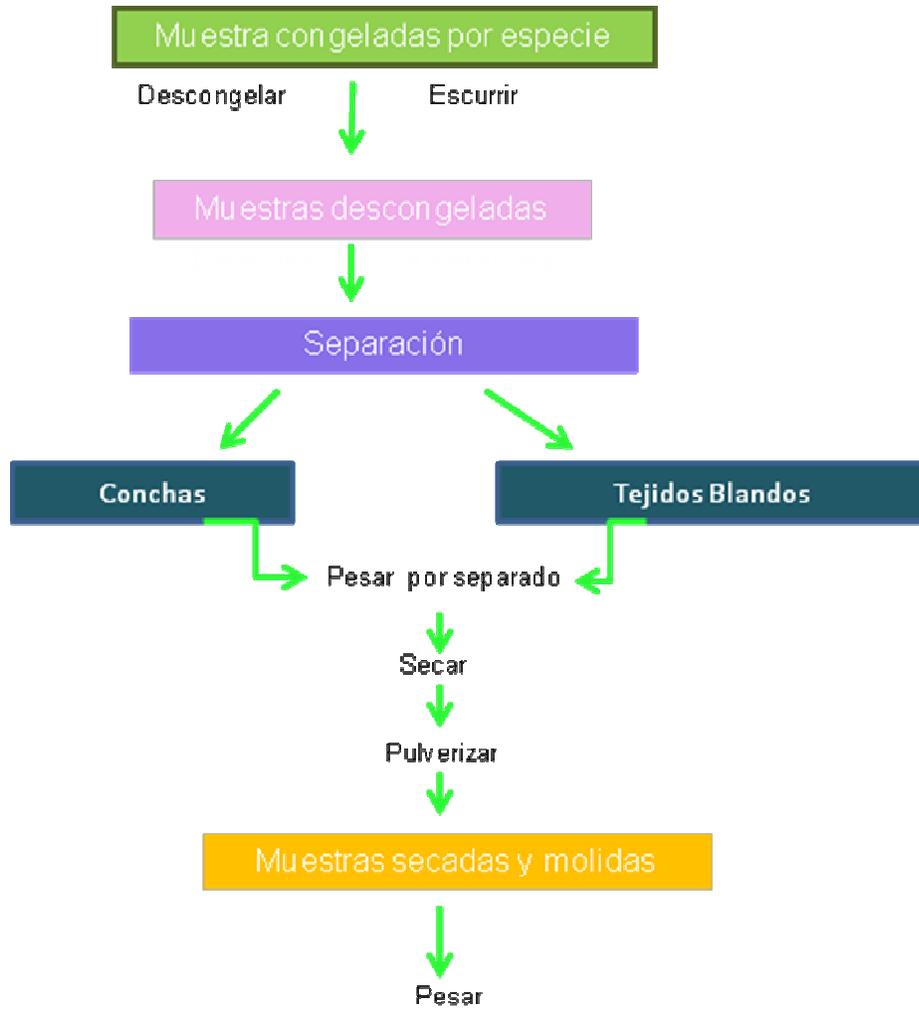
Las muestras de tejidos fueron colocadas en capsulas de Petri e introducidas, para su secado, en una estufa a 55°C por varios días. Una vez secos los tejidos fueron colocados en desecadores. Para el secado de la muestras de conchas fueron colocadas en envases plásticos y dejadas en ellos, a temperatura ambiente. Luego fueron introducidas en la estufa para lograr un mejor secado.

Una vez secos, tanto tejidos como conchas, fueron pulverizadas y homogeneizadas. Los tejidos fueron homogeneizados en una licuadora con cuchilla de acero inoxidable de uso en el laboratorio. Las conchas fueron trituradas con un mortero de porcelana y luego pulverizadas

mediante el uso del Shatter Box. La Figura 9 muestra es esquema del tratamiento físico de las muestras.

**Tabla 1. Información sobre el muestreo**

Localidad	Zona	Coordenadas Geográficas (UTM)		Especie	Nº indiv.
		Latitud(E)	Longitud(N)		
Laguna de la Restinga	1	372720	1216654	<i>C. rhizophorae</i>	71
	2	372867	1216578	<i>C. rhizophorae</i>	94
	3	373430	1215987	<i>C. rhizophorae</i>	60
	4	373447	1216077	<i>C. rhizophorae</i>	24
	5	373278	1215121	<i>C. rhizophorae</i>	32
	6	373278	1215223	<i>C. rhizophorae</i>	32
				<i>P. viridis</i>	13
	7	373881	1215121	<i>C. rhizophorae</i>	35
8	373518	1214404	<i>C. rhizophorae</i>	25	
Laguna de Las Marites	1	397134	1205482	<i>C. rhizophorae</i>	57
	2	398552	1107119	<i>C. rhizophorae</i>	77
	3	395955	1208385	<i>Modiolus sp.</i>	133
	4	398942	1208385	<i>C. rhizophorae</i>	64
	5	400688	1206090	<i>C. rhizophorae</i>	53
Bahía La Galera	1	392767	1226636	<i>P. viridis</i>	117
	2	393229	1225958	<i>P. perna</i>	65
<i>P. viridis</i>				23	
Punta de Piedras	1	378823	1205575	<i>A. zebra</i>	22
	2	378604	1205042	<i>A. zebra</i>	16
				<i>P. viridis</i>	9
	3	378982	1204561	<i>A. zebra</i>	23
	5	380546	1204473	<i>A. zebra</i>	20
	6	381109	1204669	<i>Modiolus sp.</i>	11
				<i>A. zebra</i>	10
	7	381054	1204498	<i>A. zebra</i>	21
<i>Modiolus sp.</i>				10	
8	381819	1204287	<i>A. zebra</i>	14	
Bella Vista	1	409476	1209561	<i>A. zebra</i>	21
				<i>P. imbricata</i>	41
Isla de Coche	1	393485	1190419	<i>A. zebra</i>	22
				<i>Atrina s.</i>	10
				<i>P. imbricata</i>	35
				<i>Modiolus sp.</i>	44
Isla de Cubagua	1	366166	1196458	<i>A. zebra</i>	34
				<i>P. imbricata</i>	56



**Figura 9. Tratamiento físico de la muestra**

## **Tratamiento químico de la muestras**

Las muestras fueron sometidas a una digestión ácida convencional abierta para su disolución. Sin embargo, debido a la composición distinta de ambas divisiones (conchas y tejidos) el tratamiento químico para cada material fue distinto.

Las conchas fueron tratadas por dos métodos diferentes, el primero consistió en pesar 10 gramos de conchas pulverizadas y agregarle 50 mL de HCl 4M. El extracto fue filtrado y enrasado a 100 mL con agua deionizada.

El residuo fue secado en estufa y colocado en crisoles de porcelana para someterlo a una temperatura de 550°C en una mufla, por un periodo de 2 horas y luego pesado.

Seguidamente, trece muestras de conchas a las cuales les fue aplicado el procedimiento anterior variando la masa y las proporciones de reactivos (30 g y 150 mL de HCl 4M; volumen de enrase 250 mL). El residuo obtenido fue secado en estufa, pesado y a continuación sometido a una digestión con agua regia (15 mL de HCl y 5mL de HNO<sub>3</sub> por residuo de muestra a digerir). La digestión fue prolongada hasta que fuera eliminado todo el resto de material visiblemente apreciable en la solución (aprox 12 h). La solución fue filtrada y enrasada a 50 mL con agua deionizada. Ambos extractos obtenidos fueron transvasados a envases plásticos para las determinaciones por ICP-OES.

En el segundo método fueron pesados 10 gramos de las muestras de conchas pulverizadas en crisoles de porcelana y colocados en una mufla a 550°C por dos horas. El residuo obtenido fue dejado enfriar para seguidamente ser pesado. Luego fue introducido nuevamente a la mufla a una temperatura de 800°C por dos horas.

Los tejidos blandos fueron pesados en beakers de 250 mL, 10 gramos de las muestras de tejidos pulverizadas y agregados 25 mL de HCl 4M y 25 mL de agua deionizada. La digestión duró aproximadamente 24 h. Luego el extracto fue decantado y filtrado. El residuo adherido al papel

de filtro fue lavado con 15 mL de HCl concentrado y devuelto al residuo decantado. Seguidamente fueron agregados 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, para completar la mezcla de agua regia en sus proporciones de ácidos para realizar una segunda extracción. Esta digestión duró hasta observar la mínima cantidad de residuo en solución, aproximadamente 8 horas, a una temperatura entre 60 y 90°C. El extracto fue filtrado en caliente y aforado a 50 mL.

Los extractos fueron transvasados a envases plásticos para las determinaciones por ICP-OES.

La determinación de As, Cd, V, Ba, Mo y La fue realizada con un Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES) modelo Ultima 2 de HORIBA Jobin Yvon. La tabla 2 presenta los parámetros operacionales del ICP- OES y la tabla 3 presenta la longitud de onda seleccionada para cada elemento.

Las determinaciones de Hg fueron realizadas con un equipo de Análisis de Mercurio con Inyección de Flujo (FIAS) modelo Perkin Elmer FIAS 100. Este equipo utiliza la técnica convencional de espectrometría de absorción atómica por vapor frío (CV-AAS).

**Tabla 2. Parámetros Operacionales del ICP-OES Ultima 2 HORIBA Jobin Yvon**

<b>Generador RF</b>	60 MHz
<b>Potencia</b>	1400 W (con sólidos) 1100 W (sin sólidos)
<b>Nebulizador</b>	Concéntrico
<b>Cámara de Spray</b>	Tipo ciclónica
<b>Introducción de Muestra</b>	Bomba peristáltica
<b>Velocidad de entrada de la bomba</b>	1 mL/min
<b>Flujo de nebulización</b>	2,5 L/min
<b>Flujo de gas auxiliar</b>	0,2 L/min
<b>Altura de observación</b>	10 mm
<b>Corrección de fondo</b>	automático
<b>Tiempo de Integración</b>	0,5 seg
<b>Flujo del gas del plasma</b>	Altos sólidos 16 L/min Bajos sólidos 12 L/ min

**Tabla 3. Longitud de onda seleccionada para cada elemento**

<b>Elemento</b>	<b>Longitud de Onda (nm)</b>
<b>As</b>	193.695
<b>Cd</b>	214.438
<b>V</b>	311.838
<b>Ba</b>	493.409
<b>Mo</b>	313.259

## **PRESENTACIÓN y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Los resultados obtenidos para las mediciones de alto, ancho y largo, y el peso de cada uno de los bivalvos fueron considerados y, son presentados como una relación peso versus volumen. Asimismo, son presentados los pesos secos promedio por individuo obtenidos para cada especie. También son presentados los resultados obtenidos para la determinación de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V tanto en los tejidos blandos como en conchas. Finalmente son discutidos los resultados obtenidos por gravimetría para las conchas.

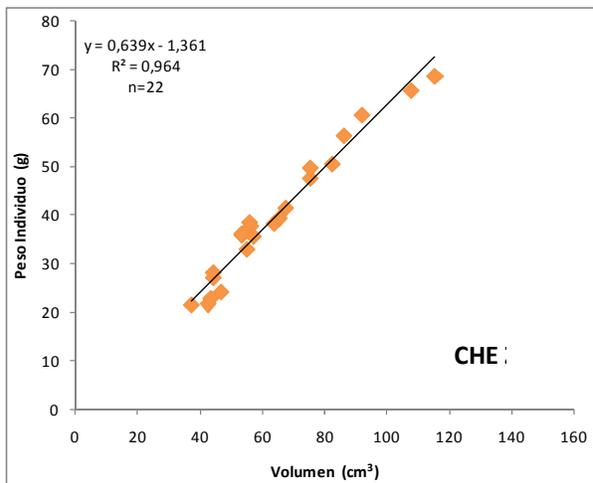
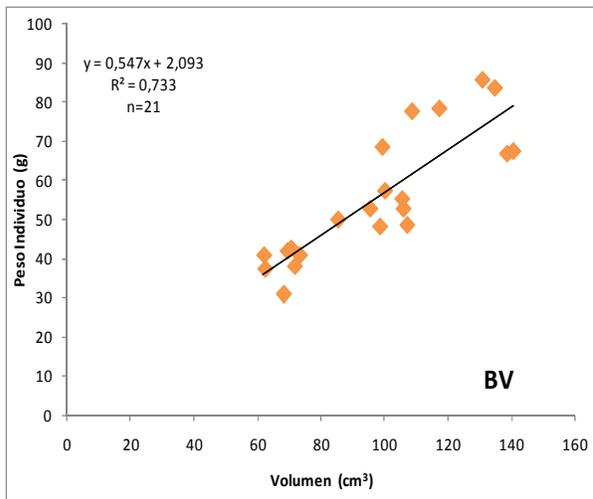
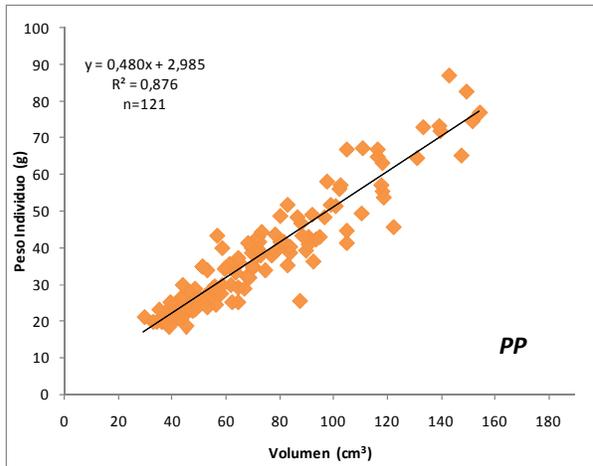
### **Relación peso-volumen de los bivalvos**

Díaz *et al.* (2001) mencionan el rol significativo que juegan variables de naturaleza biológica como el peso y las dimensiones de los bivalvos, las cuales están también relacionadas con la edad de cada individuo.

La figura 10 muestra la relación peso-volumen para *A. zebra* en Bella Vista (BV), Coche (CHE) y Punta de Piedras (PP) mostrando que el valor de la pendiente es esencialmente igual entre las diferentes localidades y corresponde a 0,55; 0,64 y 0,48 respectivamente. El valor presentado para Punta de Piedras es un valor promedio de las zonas muestreadas en esta localidad, las cuales son también esencialmente iguales.

La figura 11 muestra la relación peso-volumen de *C. rhizophorae*, en La Restinga (LR) y Las Marites (LM). En La Restinga el valor promedio de la pendiente es 0,35 y en Las Marites el valor promedio de la pendiente es 0,39, por lo tanto, la pendiente es esencialmente igual entre las diferentes localidades.

Los valores de la pendiente para *P. imbricata* (figura 11) de Bella Vista, Coche y Cubagua (CB) son 0,25; 0,19; 0,14 respectivamente, siendo estos valores de pendientes esencialmente los mismos entre ellos pero a la vez son bajos con respecto a los registrados para otras especies.



**Figura 10. Relación peso-volumen de la especie *Arca zebra***

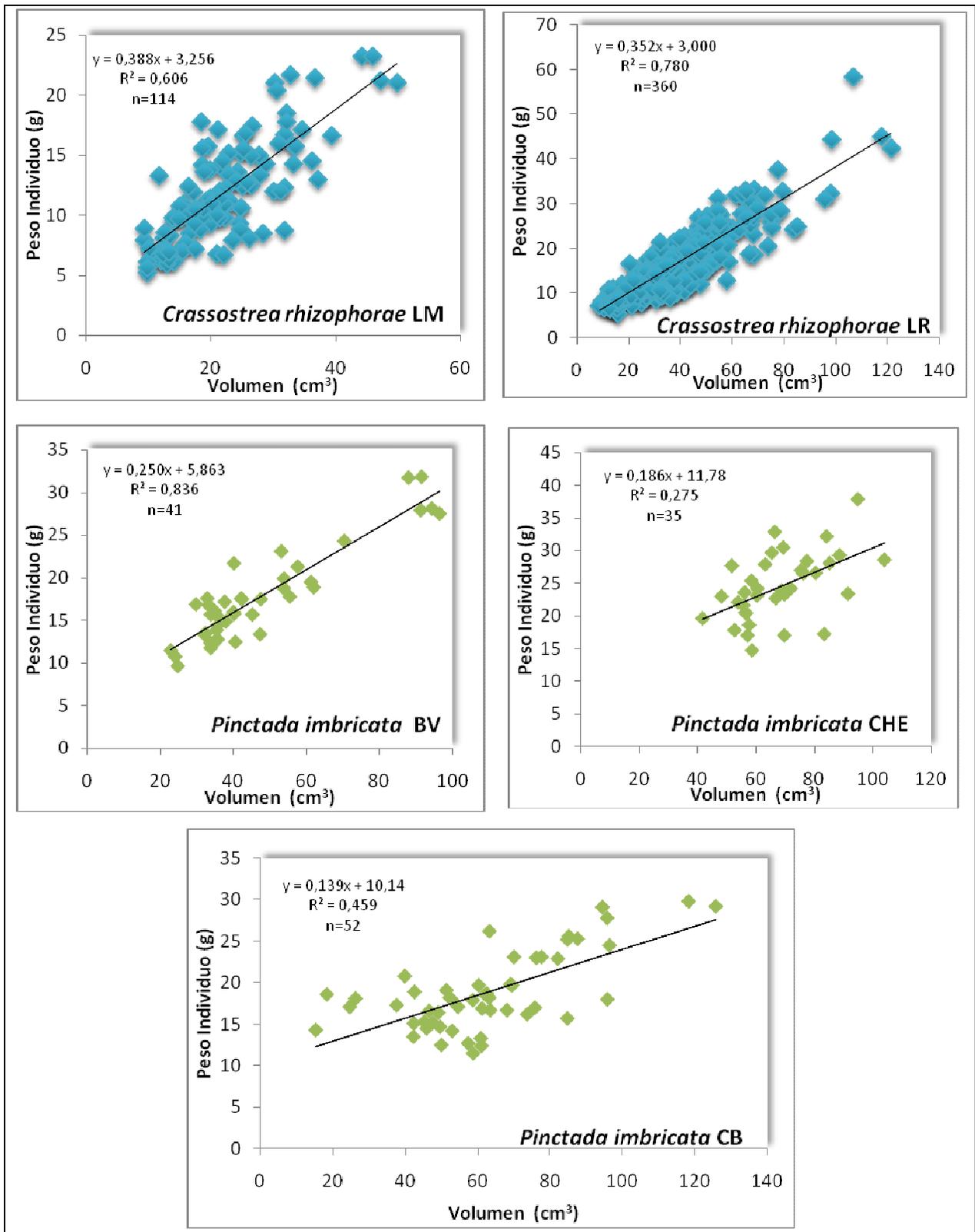


Figura 11. Relación peso-volumen de *C. rhizophorae* y *P. imbricata*

Los representantes de *P. perna* en La Galera (figura 12), tienen una pendiente en la relación peso-volumen de 0,34, siendo muy similar a la que presenta *C. rhizophorae*.

La figura 12 corresponde a la relación peso-volumen de *P. viridis* en las diferentes localidades en que fue colectada. La Galera (LG) está caracterizada por una pendiente de 0,40. En Punta de Piedras (PP) la pendiente es 0,21 y en La Restinga es 0,41. La diferencia entre las pendientes de La Restinga y La Galera con respecto a Punta de Piedras permite sugerir que los individuos tienen una relación peso-volumen menor a las anteriores. Esto indica que los individuos encontrados en Las Marites son mucho más pequeños que los de la Restinga.

Comparativamente entre las dos especies del mismo género *P. viridis* y *P. perna* puede observarse una clara diferencia, con respecto a las dimensiones entre los individuos de ambas especies para una misma localidad. Los individuos de la especie *P. perna* comprenden el intervalo de dimensiones de los *P. viridis* y lo sobrepasan, teniendo individuos mucho más grandes y, por lo tanto, mayor diversidad de individuos por edad.

La especie *Modiolus sp.* (figura 13) fue colectada en dos zonas de Punta de Piedras y en Coche. En Coche la pendiente fue 0,28; en Punta de Piedras el valor promedio de la pendiente fue 0,47, siendo diferentes las relaciones peso-volumen entre localidades, hecho que indica que en Punta de Piedras habitan individuos que tienen más peso por  $\text{cm}^3$  ocupado en comparación con los individuos de Coche.

La especie *Atrina s.* (figura 13) fue colectada únicamente en Coche (CHE) presentó una pendiente de 0,14. Presenta la desventaja que no fue encontrada en otra de las localidades muestreadas y por lo tanto, no permite realizar estudios comparativos de acumulación de metales. Esta misma desventaja la presenta la especie *B. modiolus* (figura 13) puesto que sólo fueron encontrados en Las Marites (LM) con una pendiente en la relación peso-volumen de 0,41. Por lo tanto, debido a sus pequeñas dimensiones deben ser recolectados numerosos individuos para suministrar suficiente masa para los análisis químicos.

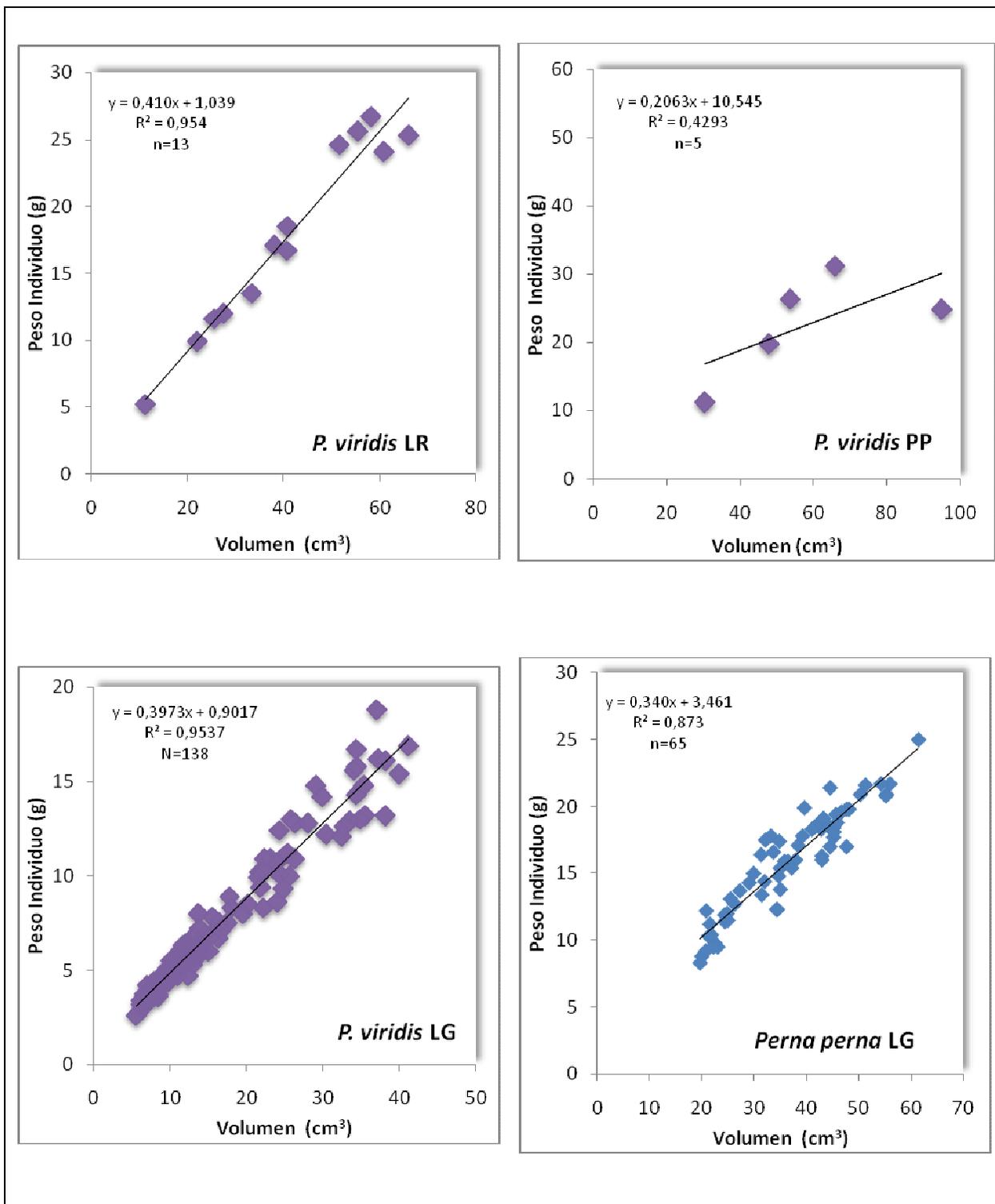
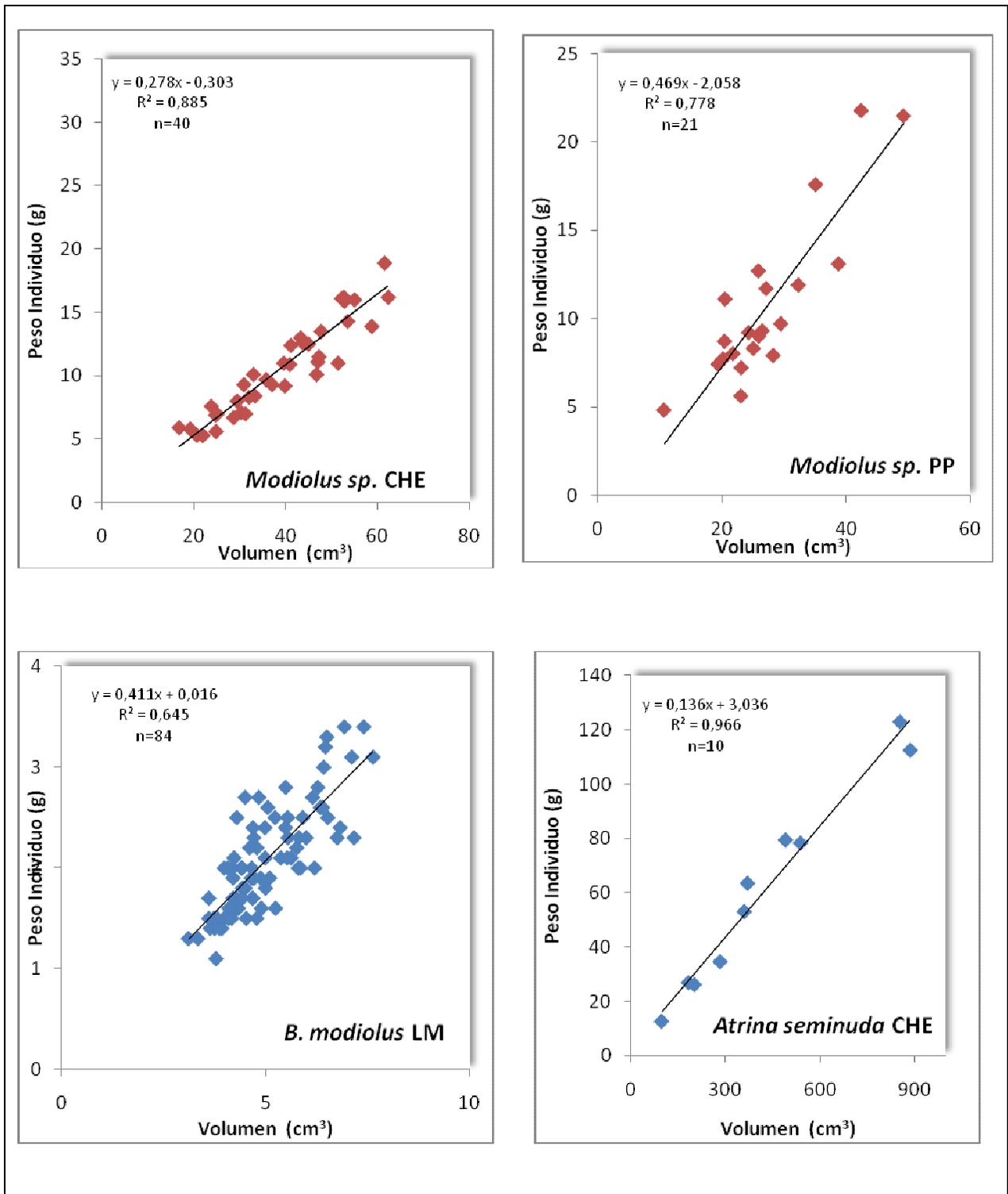


Figura 12. Relación peso-volumen de *P. viridis* y *P. perna*



**Figura 13. Relación peso-volumen de *Modiolus sp.*, *B. modiolus* y *Atrina seminuda*.**

Las pendientes de la relación peso-volumen en los individuos de las especies analizadas tienden en general a ser similares, con excepción de la *Atrina s.* y *P. imbricata* de Coche y Cubagua y *P. viridis* de Punta de Piedras cuyas pendientes tienen valores menores al resto. Esto está dado debido a que los individuos tienen menor peso por  $\text{cm}^3$  que el resto de los individuos.

La tabla 4 presenta los promedios del peso seco del tejido blando por individuo, peso húmedo por individuo y volumen por individuo promedio de cada especie de bivalvo recolectada en las diversas localidades. La información mostrada en la tabla resulta de gran utilidad pues permite al momento del muestreo conocer el volumen y el peso promedio que deben tener los individuos a recolectar para obtener una cantidad de tejido seco suficiente para realizar los análisis químicos requeridos. Además, de que permite una eficiente planificación de los muestreos pues señala donde son encontrados los individuos más grandes para esta época del año, y evita que sean recolectados muchos más individuos de los que realmente se necesitan conservando así la fauna marina.

Los individuos de la especie *A. zebra* presentes en Punta de Piedras, Coche, Cubagua y Bella Vista aportaron un peso seco promedio por individuo de 2,7 g; 1,7 g, 2,5 g y 3,3 respectivamente. Por lo tanto, puede obtenerse un promedio del peso seco por individuo de esta especie para las diferentes localidades muestreadas de 2,4 g; con un volumen de  $75,6 \text{ cm}^3$ .

*C. rhizophorae* de La Restinga fue recolectada en todas las zonas muestreadas, obteniéndose un peso seco promedio por individuo de 0,6 g. En Las Marites los individuos colectados tienen un peso seco promedio por individuo de 0,3 g. Entonces, la especie *C. rhizophorae* está caracterizada por tener individuos con mayor aporte de peso seco por individuo en La Restinga que en Las Marites. Sin embargo, puede establecerse un promedio para ambas localidades de 0,5 g; y un volumen promedio de  $36,2 \text{ cm}^3$ .

*P. imbricata* presente en las localidades de Coche, Cubagua y Bella Vista presenta un peso seco por individuo de 1,4 g, 0,7 g, 1,0 g respectivamente para cada localidad, obteniéndose un promedio de peso seco por individuo para esta especie de 1,0 g y un volumen promedio de  $59,2 \text{ cm}^3$ .

**Tabla 4. Peso seco promedio (g) por especie recolectada en las diversas localidades**

<b>Especie colectada</b>	<b>Localidad</b>	<b>Peso seco promedio por indiv (g)</b>	<b>Volumen promedio</b>	<b>Peso ind promedio</b>	<b>pendiente</b>	<b>Error de pendiente</b>	
<i>A. zebra</i>	Bella Vista	3,3	97,3	55,4	0,55	0,08	
	Isla de Coche	1,7	64,7	40,0	0,64	0,03	
	Isla de Cubagua	2,5	—	—	—	—	
	Punta Piedras z 1	2,6	92,4	44,1	0,49	0,04	
	Punta Piedras z 2	3,5	91,2	46,4	0,53	0,07	
	Punta Piedras z 3	2,3	68,7	38,3	0,58	0,04	
	Punta Piedras z 5	2,9	71,7	37,6	0,51	0,04	
	Punta Piedras z 6	2,6	67,2	42,3	0,49	0,04	
	Punta Piedras z 7	2,9	62,6	32,7	0,48	0,02	
	Punta Piedras z 8	2,3	64,8	30,9	0,40	0,03	
<i>Atrina s.</i>	Isla de Coche	3,9	426	61,0	0,14	0,01	
<i>B. modiolus.</i>	Las Marites	0,2	5,0	2,1	0,41	0,03	
<i>C. rhizophorae</i>	La Restinga z1	0,4	41,8	16,3	0,32	0,02	
	La Restinga z 2	0,4	33,2	13,9	0,28	0,03	
	La Restinga z 3	0,3	17,4	9,7	0,30	0,04	
	La Restinga z 4	0,4	45,5	17,9	0,41	0,11	
	La Restinga z 5	0,7	61,4	25,9	0,31	0,04	
	La Restinga z 6	0,8	45,8	21,5	0,37	0,04	
	La Restinga z 7	0,5	42,2	18,2	0,44	0,05	
	La Restinga z 8	1,1	31,1	14,8	0,29	0,07	
		Las Marites z 1	0,4	—	—	—	—
		Las Marites z 2	0,1	—	—	—	—
		Las Marites z 4	0,4	23,6	11,8	0,36	0,04
		Las Marites z 5	0,4	20,3	11,9	0,44	0,04
<i>Modiolus sp.</i>	Isla de Coche	0,6	38,8	10,5	0,28	0,02	
	Punta Piedras z 6	0,5	26,7	11,7	0,56	0,08	
	Punta Piedras z 7	0,6	27,5	9,5	0,43	0,06	
<i>P. imbricata</i>	Bella Vista	1,0	47,2	17,7	0,25	0,02	
	Isla de Coche	1,4	67,9	24,5	0,19	0,05	
	Isla de Cubagua	0,7	62,5	18,8	0,14	0,02	
<i>P. perna</i>	La Galera hembras	1,5	36,7	16,0	0,34	0,02	
	La Galera machos	1,5					
<i>P. viridis</i>	La Galera zona 1	0,4	13,4	6,4	0,45	0,01	
	La Galera zona 2	0,8	29,9	12,0	0,38	0,03	
	La Restinga	1,2	40,7	17,8	0,41	0,03	
	Punta de Piedras	2,0	58,5	22,6	0,21	0,14	

*Atrina s.* tuvo un peso seco promedio por individuo de 3,9 g en la única localidad donde fue encontrada, Coche. La cantidad de gramos que son obtenidos por individuo de esta especie, resulta satisfactoria al realizar estudios de determinaciones de metales en tejidos debido a que sólo deben recolectarse unos pocos individuos para llevar a cabo los análisis. El volumen promedio por individuo a recolectar es 426 cm<sup>3</sup>.

*B. modiolus* aportó un peso seco promedio por individuo de 0,2 g y un volumen promedio por individuo de 5,0 cm<sup>3</sup>, indicando que aportan muy poca masa por individuo y por lo tanto deben colectarse numerosos individuos para realizar análisis químicos con ellos.

*Modiolus sp.* colectada en Coche y en dos zonas (6 y 7) de Punta de Piedras, tiene un peso seco promedio por individuo de 0,6 g para Coche y en promedio Punta de Piedras tiene peso seco por individuo de 0,6 g. Por lo tanto, puede obtenerse una media de 0,6 g. por individuo para esta especie y un volumen promedio de 31,02 cm<sup>3</sup>.

*P. perna*, al igual que la *Atrina s* y la *B. Modiolus.*, fue encontrada en una única localidad La Galera, aportando un peso seco promedio por individuo de 1,5 g. El volumen promedio para *P. perna* es 36,7 cm<sup>3</sup>.

Por último, la especie *P. viridis* está presente en La Galera con un peso seco promedio por individuo de 0,6 g, en Punta de Piedras con 2,0 g, y en La Restinga con 1,2 g. El promedio general obtenido por individuo de esta especie para las distintas localidades muestreadas, es de 1,1 g, con un volumen de 43,0 cm<sup>3</sup>.

## **Determinación de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en tejidos blandos de bivalvos**

Los resultados obtenidos en la determinación de As, Ba, Cd, La y Mo en los tejidos blandos permiten establecer una comparación de las concentraciones de estos elementos, asociada a cada extracción realizada primero por digestión con HCl y luego con agua regia. Seguidamente son discutidas las concentraciones totales para As, Ba, Cd, Hg, La y Mo.

Relativamente, la mayor concentración de As (figura 14) en los tejidos estuvo asociada, para la mayoría de las muestras analizadas, al extracto con HCl. El comportamiento del As es oscilante entre las especies y localidades estableciéndose tres picos diferenciables máximos de concentración para *A zebra*, *Atrina s.*, *Modiolus sp.* de Coche.

El Ba (figura 14) está asociado proporcionalmente a ambas fracciones extraídas HCl y AR. El comportamiento del Ba es oscilante entre las especies y localidades, siendo por lo general mayor su concentración para *C. rhizophorae*, *P. imbricata* y *P. viridis*.

El Cd (figura 14) está asociado proporcionalmente, a ambas fracciones extraídas con HCl y AR. El comportamiento del Cd es oscilante entre las especies y localidades estableciéndose picos diferenciables máximos de concentración para *P. imbricata* (mayor concentración de Cd) y *A. zebra* de Cubagua, *Modiolus sp.*, *Atrina s.* y *A. zebra* de Coche.

En la figura 15 puede observarse que para la mayoría de las muestras, excepto *P. imbricata* de Coche, *P. viridis* de La Galera zona 1 y *A. zebra* de Punta de Piedras, la mayor concentración de Mo en los tejidos de las especies analizadas está asociada al residuo insoluble en HCl. El comportamiento del Mo para las diferentes localidades y especies es bastante uniforme tanto para la fracción extraída en HCl como para la extraída en AR, con excepción de ciertos picos en la curva de extracción en AR, ocasionados por *P. imbricata de* Bella vista y *A. zebra* de Punta de Piedras, Bella Vista y Coche; y *Modiolus sp.* de Coche.

El La (figura 15) detectado en las muestras de tejidos blandos secos de bivalvos, está asociado proporcionalmente a ambas fracciones extraídas HCl y AR en la mayoría de las muestras. Sin

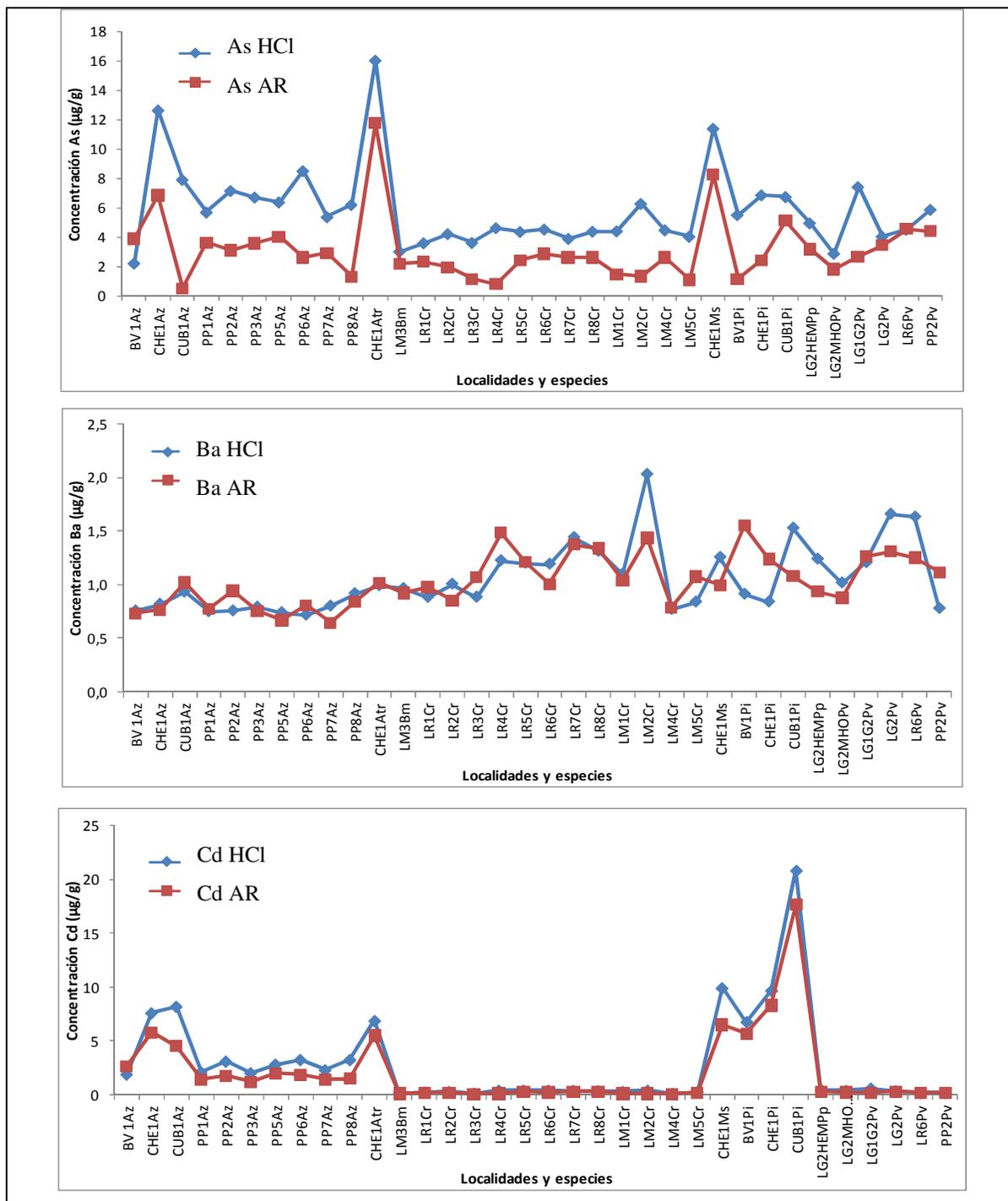


Figura 14. Concentración de As, Ba, Cd en ( $\mu\text{g/g}$ ) en las muestras de tejidos asociada a los extractos de HCl y AR

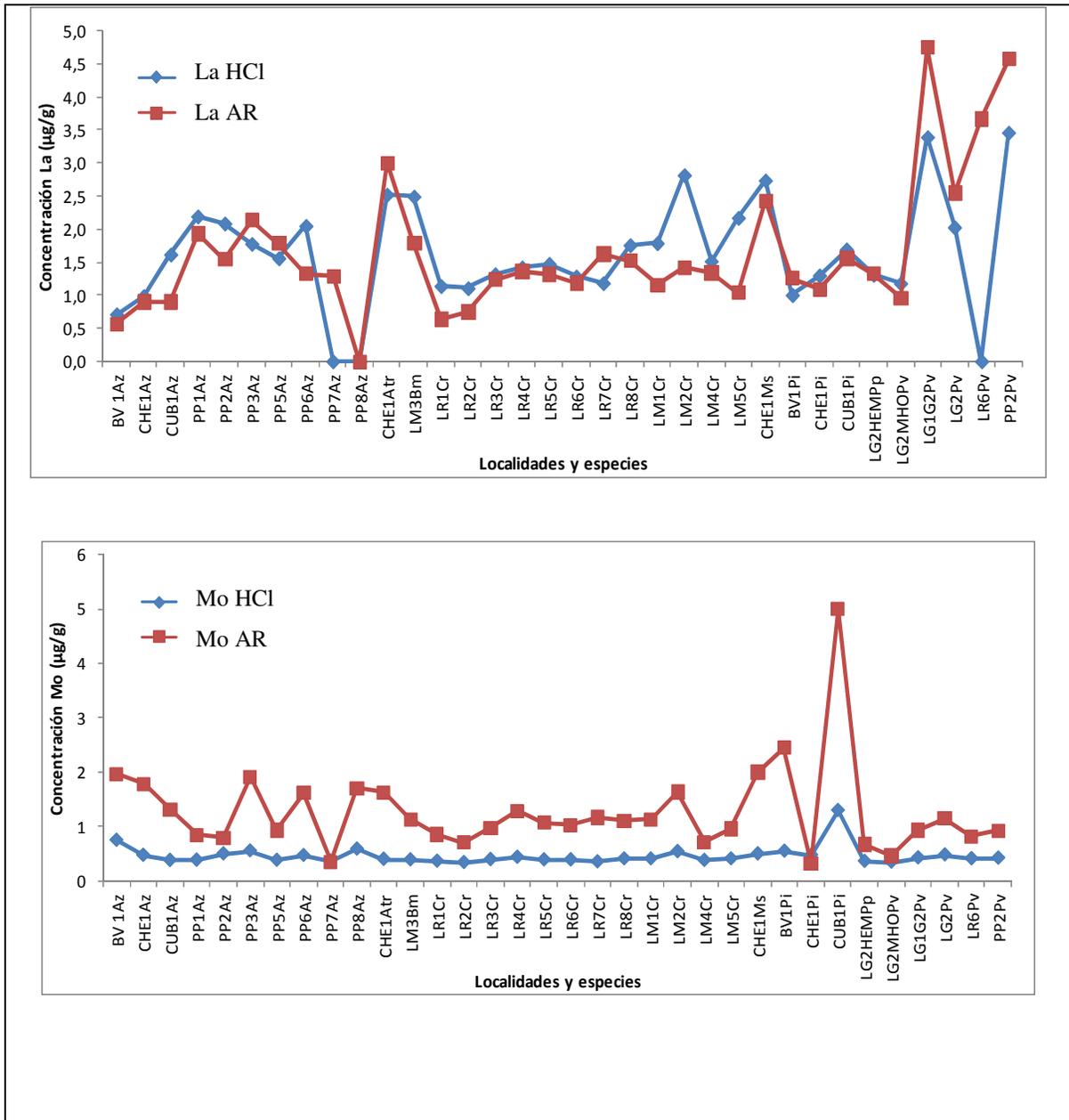
embargo, puede observarse que *C. rhizophorae* de Las Marites tiene mayor concentración de La asociado al extracto de HCl y, por el contrario, *P. viridis* de La Galera, tiene mayores concentraciones de La asociadas al extracto de AR. El comportamiento del La es oscilante entre las especies y localidades.

La tabla 5, presenta las concentraciones totales de los metales obtenidas para los tejidos secos de las distintas especies de bivalvos en las siete localidades.

Las concentraciones de As para los bivalvos estudiados están en el intervalo de 4,7 µg/g a 28 µg/g, variando notablemente entre las localidades y entre las especies. *A. zebra* presenta valores variables en las diferentes localidades, entre las cuales Coche (20 µg/g) presenta el más alto valor para esta especie. El resto de las localidades, para *A. zebra*, oscilan uniformemente en el intervalo de 6,1 hasta 10 µg/g. *P. imbricata* presenta un intervalo de concentraciones para las diferentes localidades muy similar al de *A. zebra* (6,7 a 12 µg/g). Los mejillones *P. viridis* no presentan diferencias significativas entre las distintas localidades y tienen un intervalo de concentración entre 7,5 - 10 µg/g. *C. rhizophorae* presenta concentraciones de As similares entre las localidades. *B. modiolus* tiene una concentración de As (5,2 µg/g) que entra en el intervalo de la especie *C. rhizophorae*, señalando que no existen diferencias significativas entre ambas especies. Las especies que destacan por sus altas concentraciones de As son *Modiolus sp.*(20 µg/g) y *Atrina seminuda* (28 µg/g) y la ya mencionada *A. zebra* (20 µg/g) todas ellas provenientes de Coche.

Las concentraciones de Ba están entre 1,4 µg/g y 3,5 µg/g en las diferentes especies provenientes de las variadas localidades. Este elemento, entre los individuos de *A. zebra*, *P. imbricata*, *P. viridis*, *C. rhizophorae*, no presenta diferencias notables entre las localidades donde fueron colectadas dichas especies. Entre los individuos de la especie *P. perna*, en la cual la variable relevante es el sexo del individuo puede observarse una preferencia de acumulación mayor en las hembras que en los machos.

El intervalo de concentraciones de Cd está entre 0,2 y 38 µg/g. Las concentraciones más bajas de Cd las presentan *C. rhizophorae*, *B. modiolus*, *P. perna* y *P. viridis* en sus respectivas localidades (0,2-0,7 µg/g), sin presentar diferencias significativas en la acumulación de este elemento entre



---

**Figura 15. Concentración de La y Mo en ( $\mu\text{g/g}$ ) en las muestras de tejidos asociada a los extractos de HCl y AR**

localidades para una misma especie ó entre las especies de una misma localidad. *A. zebra*, en las diferentes localidades presenta valores de concentración de Cd, intermedios con respecto a los anteriores muy similares entre ellos entre 3,2 y 4,5  $\mu\text{g/g}$ , teniendo como valores que salen de este intervalo en de Coche (13  $\mu\text{g/g}$ ) y Cubagua (13  $\mu\text{g/g}$ ). Las especies *Modiolus sp.*, *Atrina seminuda* y *P. imbricata* son las que presentan las más altas concentraciones de Cd, siendo *P. imbricata* de Cubagua (38  $\mu\text{g/g}$ ) la que presenta el mayor valor de Cd.

El intervalo de concentraciones de Hg oscila entre 0,002 – 0,280  $\mu\text{g/g}$ . *A. zebra* presenta un intervalo intermedio de concentraciones entre 0,017 y 0,032  $\mu\text{g/g}$  para las diferentes localidades. Las más bajas concentraciones de Hg, las presentan los individuos de *P. imbricata* en Bella Vista (0,005  $\mu\text{g/g}$ ) y Coche (0,002  $\mu\text{g/g}$ ). Sin embargo, Cubagua presenta un valor mucho más elevado de concentración de Hg (0,047  $\mu\text{g/g}$ ). *P. viridis* presenta concentraciones entre 0,044  $\mu\text{g/g}$  y 0,080  $\mu\text{g/g}$ . En *P. perna* es observable la diferencia en la acumulación un poco mayor por parte de las hembras (0,060  $\mu\text{g/g}$ ) que en los machos (0,038  $\mu\text{g/g}$ ) de la misma localidad. Sin embargo, los patrones de acumulación de Hg de esta especie son similares al resto de los mejillones analizados. *C. rhizophorae* presenta concentraciones de Hg muy diferentes entre Las Marites y La Restinga en las únicas muestras tratadas para este elemento de cada localidad. Los individuos de *C. rhizophorae* en La Restinga zona 1 indican la presencia de Hg con una concentración claramente diferente, con el más alto valor de concentración de Hg (0,280  $\mu\text{g/g}$ ). En Las Marites, la concentración de Hg fue similar a los encontrados para las especies de mejillones.

Las concentraciones de La están entre 1,3  $\mu\text{g/g}$  y 8,1  $\mu\text{g/g}$ . Este elemento presenta variaciones en la concentración en lo que respecta a algunas localidades y especies. En *A. zebra* de Punta de Piedras varía la concentración de La, mayor en las zonas 1, 2, 3, 5, 6 y 8. En la zona 7, la concentración presentó una diferencia notable con respecto a la media de las zonas mencionadas

anteriormente. Las localidades de Bella Vista, Coche y Cubagua para *A. zebra*, presentan concentraciones en el intervalo de 1,3 µg/g a 2,5 µg/g similares entre sí. *P. imbricata* también presenta valores similares entre las diferentes localidades de Bella Vista (2,3 µg/g), Coche (2,4 µg/g) y Cubagua (3,4 µg/g). Igualmente sucede con la especie *P. perna* de La Galera, *C. rhizophorae* de La Restinga y Las Marites (1,8 µg/g a 4,2 µg/g). Las especies *P. viridis*, *Atrina seminuda* y *Modiolus sp.* presentaron concentraciones de La que marcan diferencias notables

**Tabla N° 5. Concentraciones de metales en los tejidos blandos secos de bivalvos (µg/g)**

Localidad	Zona	Especie	As (µg/g)	Ba (µg/g)	Cd (µg/g)	Hg (µg/g)	La (µg/g)	Mo (µg/g)
Bella Vista	1	<i>A. zebra</i>	6,1	1,5	4,5	0,017	1,3	2,7
Coche	1	<i>A. zebra</i>	20	1,6	13,4	0,023	1,9	2,3
Cubagua	1	<i>A. zebra</i>	8,5	2,0	12,7	0,032	2,5	1,7
Pta Piedras	1,2,3,5,6,8	<i>A. zebra</i>	9,8	1,6	4,4	0,029	3,7	1,8
Pta Piedras	7	<i>A. zebra</i>	8,3	1,5	3,7	0,029	1,3	0,7
Coche	1	<i>Atrina s.</i>	28	2,0	12,4	0,047	5,5	2,0
Las Marites	3	<i>B. Modiolus</i>	5,2	1,9	0,2	0,050	4,3	1,5
La Restinga	1,2,3,4,5,6,7,8	<i>C. Rhizophorae</i>	6,3	2,3	0,5	0,280	2,5	1,4
Las Marites	1,2,4,5	<i>C. Rhizophorae</i>	6,5	2,3	0,4	0,050	3,3	1,6
Coche	1	<i>Modiolus sp</i>	20	2,3	16,4	0,082	5,2	2,5
Bella Vista	1	<i>P. imbricata</i>	6,7	2,5	12,4	0,005	2,3	3,0
Coche	1	<i>P. imbricata</i>	9,3	2,1	18	0,002	2,4	0,8
Cubagua	1	<i>P. imbricata</i>	12	2,6	38	0,046	3,3	6,3
La Galera	2 Hem	<i>P. perna</i>	8,1	2,2	0,7	0,060	2,6	1,0
La Galera	2 Mach	<i>P. perna</i>	4,7	1,9	0,6	0,038	2,1	0,8
La Galera	2	<i>P. viridis</i>	7,5	3,0	0,6	0,075	4,6	1,6
La Galera	1 G2	<i>P. viridis</i>	10	2,5	0,7	0,044	8,1	1,4
La Restinga	6	<i>P. viridis</i>	9,1	2,9	0,3	0,065	3,7	1,2

Pta Piedras	2	<i>P. viridis</i>	10	1,9	0,3	0,080	8,0	1,4
-------------	---	-------------------	----	-----	-----	-------	-----	-----

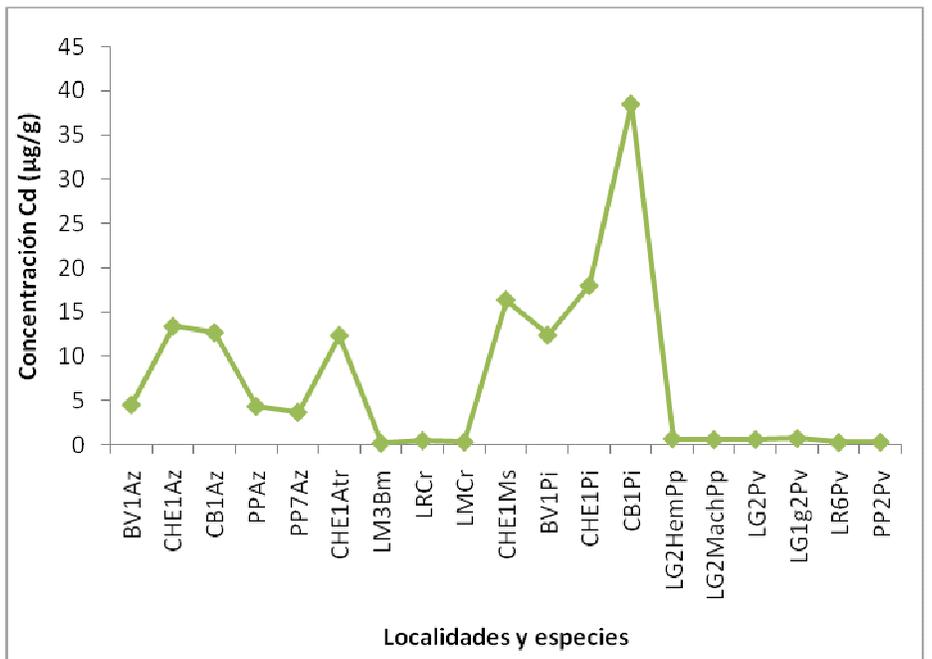
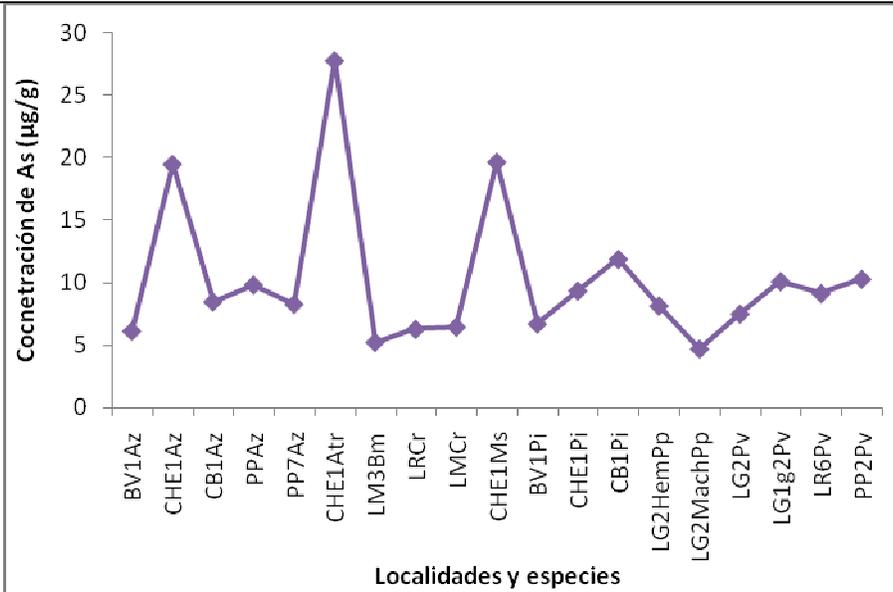
pues, son superiores con respecto a las demás especies, sin embargo, en La Galera puede observarse un valor anómalo para la especie *P. viridis* de La Restinga que indica que todo el La estuvo asociado al extracto de agua regia (Figura 15). *B. modiolus* de Las Marites 4,3 µg/g, *Atrina seminuda* de Coche 5,5 µg/g, *Modiolus sp.* 5,2 µg/g, *P. viridis* en un intervalo entre 4,6 µg/g y 8,1 µg/g presentando esta última las concentraciones más altas entre todas las especies de Punta de Piedras.

Las concentraciones de Mo están entre 0,7 µg/g y 6,3 µg/g. Los valores más bajos los presentaron, *A. zebra* de Punta de Piedras (0,7 µg/g), *P. imbricata* de Coche (0,8 µg/g) y *P. perna* de La Galera (0,8 µg/g). *A. zebra* presenta diferencias notables entre las zonas pertenecientes a Punta de Piedras, pues las zonas 1, 2, 3, 5, 6 y 8 tienen una concentración promedio de 1,79 µg/g y en la zona 7 la concentración es 0,72 µg/g. Sin embargo, la media de concentración de Mo para las zonas 1, 2, 3, 5, 6 y 8 no presenta diferencias significativas con respecto al resto de las localidades donde fue encontrada esta especie. Los individuos de la especie *P. imbricata*, tienen una variación significativa en la concentración de Mo entre las diferentes localidades, conteniendo a su vez los valores más bajos y más altos de concentración para Mo entre todas las especies muestreadas. En la localidad de Cubagua, fue encontrada la concentración más alta de este elemento (6,3 µg/g), presentando diferencias significativas con respecto a las demás localidades y especies. La especie *C. rhizophorae* no presenta diferencias notables ni entre las medias de las dos localidades muestreadas, ni tampoco con respecto a las demás especies. Así mismo, *P. viridis*, *B. modiolus*, *Modiolus sp.* no presentaron diferencias notables en la concentración de Mo. *P. perna* tuvo preferencia de acumulación de Mo en las hembras.

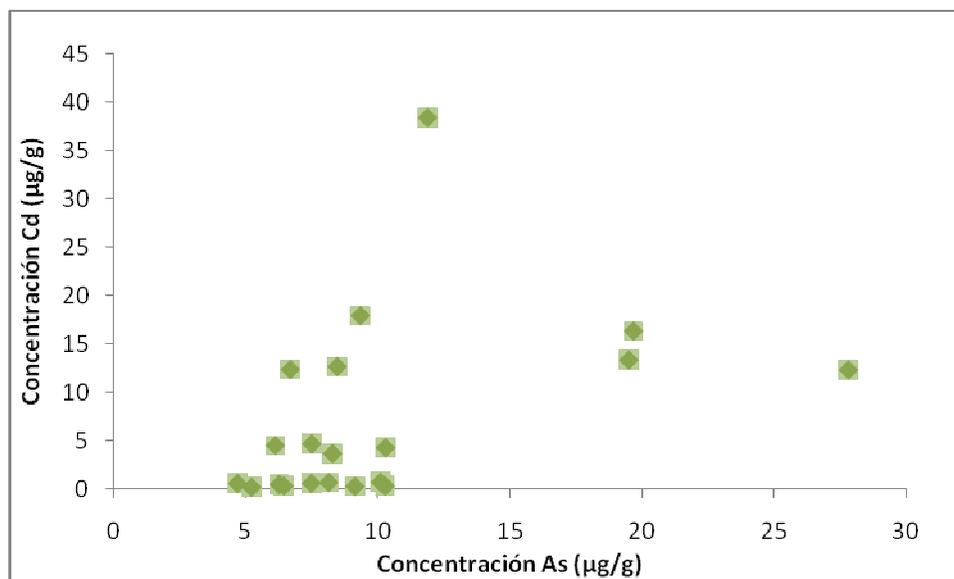
Como puede observarse en la tabla 5, el orden de abundancia de los elementos encontrados en los tejidos blandos es el siguiente:

$$\text{Cd} > \text{As} > \text{La} > \text{Ba}, \text{Mo} > \text{Hg}$$

Los resultados han mostrado diferencias notables entre algunas de las localidades y especies en las concentraciones acumuladas de cada uno de los metales analizados. As, Ba, Cd, Hg, La y Mo muestran sus particulares formas de acumulación en los tejidos de las diferentes especies.



**Figura 16. Concentración de As y Cd total promedio en ( $\mu\text{g/g}$ ) en los tejidos blandos de bivalvos**



**Figura 17. Concentración de As y Cd en tejidos blandos de bivalvos**



La razón de la variación por localidad y por especie observada en la acumulación de los metales analizados es probablemente resultado de las diferentes fuentes que introducen estos metales al ambiente a lo largo de las zonas costeras del estado Nueva Esparta, además de la selectividad de los bivalvos para acumular ciertos metales, la cual está influenciada por factores fisiológicos de cada organismo como el ciclo reproductivo; parámetros ambientales que incluyen temperatura, salinidad, concentración de oxígeno y turbidez; así también influye la forma química del metal y como interacciona con ligandos orgánicos e inorgánicos en el medio (Elder y Collins, 1991).

Los resultados indican que el As está presente en altas concentraciones en los tejidos blandos de bivalvos para Coche en las diferentes especies presentes en la localidad. *A. zebra* es la especie que predomina con las mayores concentraciones de As (20 µg/g) y *P. imbricata* tiene las menores concentraciones del metal para esta localidad (9,3 µg/g). Aunque las concentraciones de As encontradas en Coche son notablemente superiores a las encontradas en las demás localidades, siguen siendo todas, concentraciones superiores a las encontradas para el resto de los metales analizados. Por lo tanto, los resultados sugieren de la presencia de un fuente aportadora de este metal, que no necesariamente puede estar en formas biodisponibles. Sin embargo, gracias a actividad de microorganismos puede ser transformado en ellas, permitiendo su acumulación en los organismos marinos analizados.

De la poca información disponible en Venezuela, García (2004) sugiere que el As pudiera estar ampliamente distribuido en diversos ambientes del territorio nacional debido a que el mismo está asociado a la compleja estructura de los hidrocarburos que forman el petróleo. Así mismo en gas natural, las formas volátiles del As pueden ser detectadas en niveles que varían desde 1 al 90% de la composición total de la mezcla de gases (García, 2004). Tang *et. al.*, (1994) reportan la concentración de As en algunos crudos comerciales, sugiriendo para Venezuela valores entre 20 y 284 ppb (µg/Kg) de As total. Los valores encontrados en los tejidos superan los valores reportados para los crudos, hecho que evidencia la bioacumulación del metal en los tejidos de las especies analizadas. La acumulación de As en tejidos es causa de mecanismos de enriquecimiento de As que resultan de una mezcla de procesos que incluyen depositación atmosférica, aportes de ríos, el fenómeno de surgencia oceánica, variaciones en la concentración

debido al ciclo de absorción/solubilización del As observado en varios ambientes costeros y estuarinos, y debido a parámetros locales fisicoquímicos como temperatura, salinidad, composición de los sedimentos y material orgánico.

El Ba no tiene preferencias de acumulación por ninguna de las especies analizadas, ni tampoco para las localidades tratadas por lo tanto, no es útil para diferenciar entre especies no localidades. El intervalo de concentraciones de Ba es 1,42 – 3,27 µg/g. Azocar (2005) reportó concentraciones medias alrededor de 3 µg/g para Ba en tres regiones costeras de Venezuela, considerándolas como concentraciones por debajo de los valores máximos permisibles reportados por la US. EPA. A pesar de que es sabido, desde hace algún tiempo que el Ba está asociado con las actividades petroleras debido al uso de la barita como lodo de perforación en los océanos (Sharma *et al.*, 1999; Holmes *et al.*, 1974), no es común encontrar investigaciones relacionadas a las determinaciones de Ba en tejidos blandos de bivalvos. Ha sido reportada una buena correlación entre sectores de pozos de petróleo y gas y concentraciones altas de Ba en el sur de la Bahía de Texas (Azocar, 2005; Holmes *et al.*, 1974). Por lo tanto, el Ba es considerado como posible marcador del transporte de petróleo y actividades de exploración.

La concentración de Cd resultó ser notablemente más alta para las localidades de Bella Vista, Coche y Cubagua, para las especies comunes de estas zonas. *P. imbricata* sugiere ser una buena acumuladora de Cd puesto que para las tres localidades, la concentración registrada para Cd fue alta. *A. zebra* presenta concentraciones altas de Cd, para dos de las cuatro localidades muestreadas. Sin embargo, esta especie fue encontrada en común con *P. imbricata* en Bella Vista, pero en esta última la concentración de Cd para *A. zebra* fue significativamente menor que para *P. imbricata*. Esto implica que esta especie tiene cierta selectividad para acumular el Cd, incluso puede observarse en las localidades donde son comunes ambas especies, que *A. zebra* tiene siempre concentraciones menores del elemento que *P. imbricata*. Esta diferencia en la acumulación puede deberse a características inherentes a los hábitos y modo de vida de cada especie que influyen en la tasa de acumulación del metal. *A. zebra* es encontrada adherida a rocas formando densos bancos, por el contrario, *P. imbricata* forma parte de la infauna, fauna que se desarrolla en los fondos marinos, enterradas en los sedimentos y que al tener un contacto directo con los sedimentos que contienen Cd, permite que acumule más eficientemente el metal. De los

resultados puede inferirse que *A. zebra* tiene una tasa de eliminación de Cd un poco mayor, puesto que a pesar de estar expuesta a concentraciones de Cd al igual que *P. imbricata*, presenta menores concentraciones de Cd.

En Coche, las concentraciones registradas de Cd fueron notablemente altas, sin existir diferencias significativas en los 4 tipos de especies distintas. Esta situación ocurrió similarmente en Cubagua donde *P. imbricata* registró la mayor concentración de Cd (38 µg/g). Las concentración de Cd para Punta de Piedras, aunque bien, no fue tan alta como para las localidades mencionadas anteriormente, fue significativamente más alta que las concentración de Cd para La Restinga, La Galera y Las Marites. *P. viridis*, *P. perna*, *B. modiolus* y *C. rhizophorae* presentes en la localidades mencionadas anteriormente, no presentan diferencias notables en la acumulación de Cd, por lo tanto el Cd no es útil para diferenciar entre estas especies.

La magnitud de la concentración de Cd para las localidades de Cubagua, Coche y Bella Vista representa valores considerablemente altos. Por lo tanto, los resultados señalan la existencia de una fuente importante aportadora de Cd, en su forma biodisponible que permite la magnitud de estas concentraciones. Morante *et al.*, (2005), en su estudio de integración geológica de la Isla de Margarita, no sugiere la existencia de yacimientos de sulfuros o fosfatos en la Isla, que son una fuente natural de este metal, sin embargo no reportan información para Cubagua y Coche puesto que no fueron objeto de su estudio. Por ello, puede inferirse que su presencia en tales concentraciones encontradas es por causa, principalmente de fuentes antrópicas como el flujo de desechos que provienen de industrias, caseríos y complejos hoteleros localizados cerca de las zonas donde fueron encontradas las altas concentraciones, depositación atmosférica debido al Cd que entra a la atmósfera por combustión o quema de combustibles fósiles por causa del excesivo tráfico marítimo en este estado insular.

El Hg presenta concentraciones variables entre localidades y especies pero bajas respectivamente a otros metales. Al contrario de los demás elementos, la especie *P. imbricata* es la que presenta las menores concentraciones de Hg. Esto permite sugerir su selectividad con respecto a la acumulación de algunos elementos como el Hg. El resto de las localidades varían en concentraciones entre 0,020 y 0,080 µg/g, con excepción de la especie *C. rhizophorae* para La

Restinga, la cual tiene un valor notable de 0,280 µg/g. Las concentraciones en las diferentes especies no superan los límites legales de consumo para estos alimentos sugeridos por la US. EPA (1 µg/g).

El Mo tiene un comportamiento similar al Ba, en su acumulación en los bivalvos analizados, pues su concentración no presentó diferencias significativas ni entre zonas ni entre especies. Por lo tanto, Mo y Ba no son útiles para diferenciar entre especies y localidades. Puede observarse que en Cubagua para *P. imbricata* se obtuvo un valor relativamente alto de Mo (6,3 µg/g) con respecto a las demás localidades y especies. Este valor puede considerarse anómalo pues no hay coincidencia con respecto a las demás localidades ni especies y puede atribuirse a errores operacionales del equipo al determinar este elemento.

La química del Mo es extremadamente compleja, esto puede explicar la común exclusión de este metal en los estudios de bioacumulación realizados en bivalvos. No fueron encontrados reportes de límites permitidos para este metal en dichos organismos, reportados por la US EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) ni la WHO (Organización Mundial de la Salud). Sin embargo, el Mo es conocido como elemento esencial para los seres vivos pues, en concentraciones adecuadas, es encontrado en el llamado **cofactor** de molibdeno (coMo) en distintas oxotransferasas (enzimas), con la función de transferir átomos de oxígeno del agua (H<sub>2</sub>O) a la vez que se produce la transferencia de dos **electrones**. Algunas de las **enzimas** que contienen este cofactor son la **xantina oxidasa** que oxida la xantina a ácido úrico, la **aldehído oxidasa** que oxida aldehídos, así como aminas y sulfuros en el hígado, la **sulfito oxidasa** que oxida sulfitos en el hígado, la **nitrato reductasa**, importante en el ciclo del nitrógeno en las plantas (International Molybdenum Association). No obstante, altas concentraciones pueden causar daños en los organismos y a quienes los consumen en los niveles superiores de la cadena trófica.

La especie *P. viridis* indica tener preferencias para la acumulación de La, pues es la que presenta las mayores concentraciones del elemento. Sin embargo, entre las localidades donde fue recolectada esta especie existen diferencias significativas en las concentraciones de La, señalando a la Galera zona 1 y Punta de Piedras zona 2 con las mayores concentraciones del elemento. El La al ser un elemento asociado a equipamientos de casas como televisores, lámparas fluorescentes,

vidrio y también usado para producir catalizadores, puede estar presente en los tejidos de los bivalvos encontrados debido a fuentes de origen antrópico, como el flujo de desechos que provienen de industrias, caseríos y complejos hoteleros cercanos a las zonas donde son localizadas las altas concentraciones. Al igual que el Ba, no es común encontrar investigaciones relacionadas a las determinaciones de La en tejidos blandos de bivalvos.

El V está asociado a actividades petroleras. Tiene limitado registro en estudios en bivalvos debido a la falta de métodos analíticos apropiados para su determinación, hecho que ocurrió con las muestras analizadas pues, las concentraciones de V no superaron el límite de detección del ICP-OES. LaBrecque *et al.* (2004) encontraron concentraciones para V en almejas (*Tivela mactroidea*) del estado Miranda-Venezuela, entre 2,4 y 5,2  $\mu\text{g/g}$  estableciéndose la superación del límite sugerido para este elemento por la U.S. EPA de 1  $\mu\text{g/g}$ . Por lo cual, puede demostrarse la diferencia en los aportes de este elemento para ambas zonas costeras de Venezuela.

El establecimiento de la fuente específica de un metal determinado resulta una tarea un tanto difícil pues un elemento puede provenir de múltiples fuentes. As, Ba y Cd están asociados principalmente a la industria petrolera y sus derivados. El resto de los elementos determinados pueden estar asociados las otras fuentes antropogénicas mencionadas anteriormente. Rojas *et al.*, (2001), realizaron un estudio de acumulación de metales pesados en ostras de localidades costeras de Trinidad y Venezuela cercanas al Golfo de Paría y sugirieron como una de las posibles fuentes que causan la acumulación de estos metales en bivalvos, el aporte de la corriente marina que va de sureste a noreste transportando contaminantes de zonas continentales o de la plataforma costa afuera de producción petrolera y refinerías localizadas hacia el Golfo de Paría y cercanas a Trinidad.

En resumen, al observar la figura 17 que muestra la relación de Cd vs As puede observarse que las altas concentraciones de As están asociadas a las variadas especies colectadas en Coche y las altas concentraciones de Cd están relacionadas con *P. imbricata* y *A. zebra* de Coche, Cubagua y Bella Vista y existe una muestra que coincide con altos valores de Cd y As que es *P. imbricata* de Cubagua. Los resultados obtenidos indican importantes concentraciones de As y Cd para Cubagua y Coche, hecho que resulta particularmente curioso pues en tales localidades existe un

menor dinamismo relacionado con actividades humanas. Esto implica que debe realizarse un estudio específico de estas localidades, para incursionar más en la posible fuente que permite la acumulación de tales concentraciones de estos elementos, ya que los resultados demuestran que no son las especies las que son selectivas en estos casos particulares, sino que las variaciones están dependiendo de la localidad.

### **Determinación de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en conchas de bivalvos.**

Los resultados obtenidos en la determinación de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en las conchas permiten establecer una comparación de la concentración de estos elementos asociada a cada extracción realizada, primero por digestión con HCl y luego con agua regia. Seguidamente son discutidas las concentraciones totales para estos elementos.

As y Hg en las conchas, no pudieron ser detectados debido a que su concentración estuvo por debajo del límite de detección del ICP-OES

El Ba (figura 18) detectado en las muestras está asociado igualmente a ambas fracciones extraídas, residuo insoluble en HCl y material carbonático soluble en HCl. El comportamiento del Ba es independiente de la especie y la localidad.

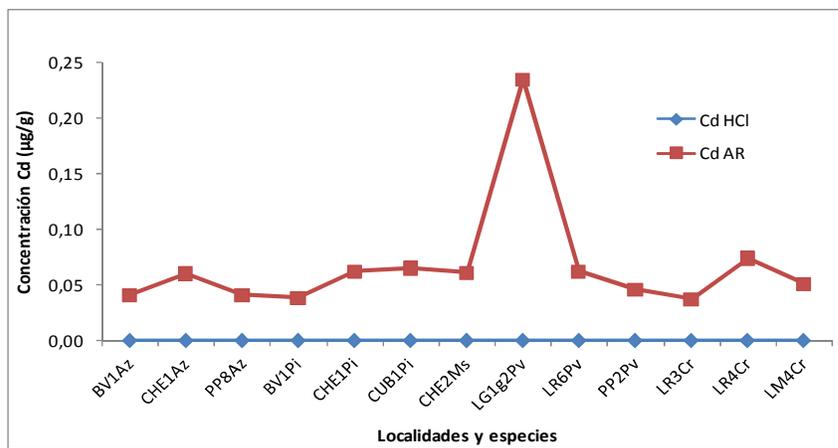
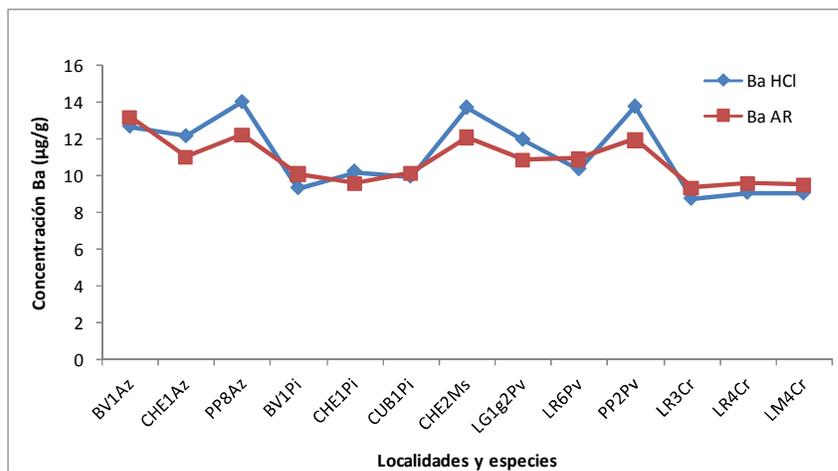
El Cd (figura 18) detectado en las muestras está asociado también al residuo insoluble en HCl. La figura 18 indica que en la fracción soluble no fue detectado el elemento. *P. viridis* de La Galera zona 1 fue la que presentó la mayor concentración de este elemento. En el resto de las muestras analizadas, el Cd tiene un comportamiento uniforme sin presentar diferencias significativas.

El La (figura 19) detectado en las muestras está asociado igualmente a ambas fracciones extraídas, residuo insoluble en HCl y material carbonático soluble en HCl. El comportamiento del La es muy uniforme entre las especies y localidades teniendo sólo un pico claramente diferenciable en la fracción del residuo insoluble en HCl para *P. viridis* de La Galera zona 1.

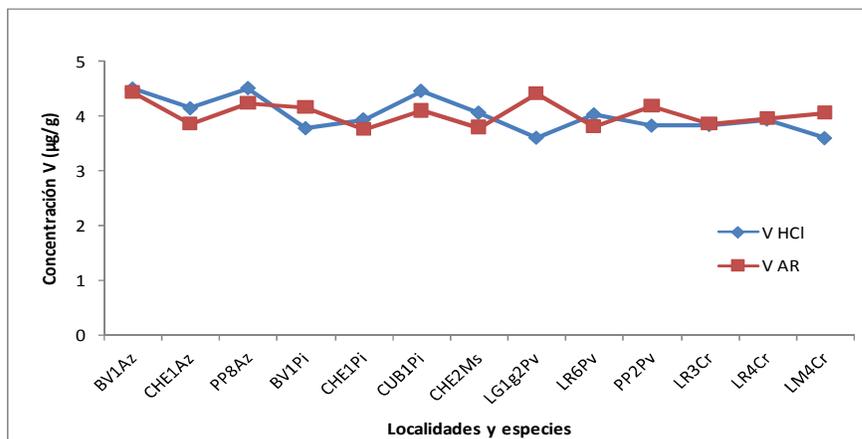
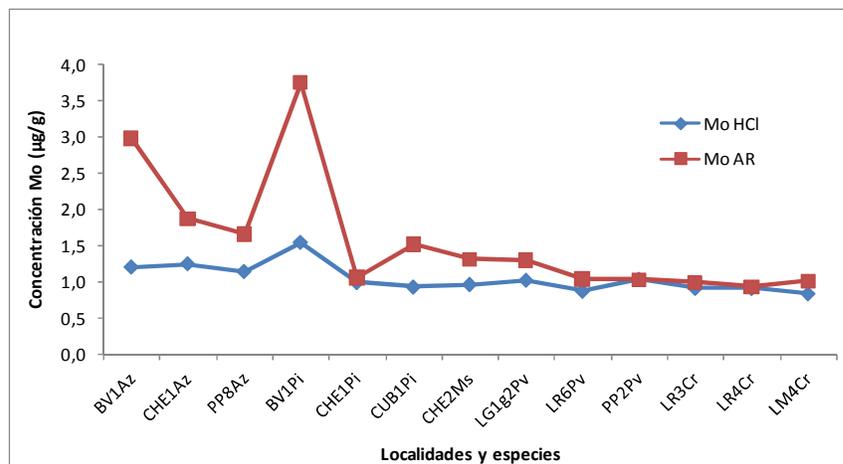
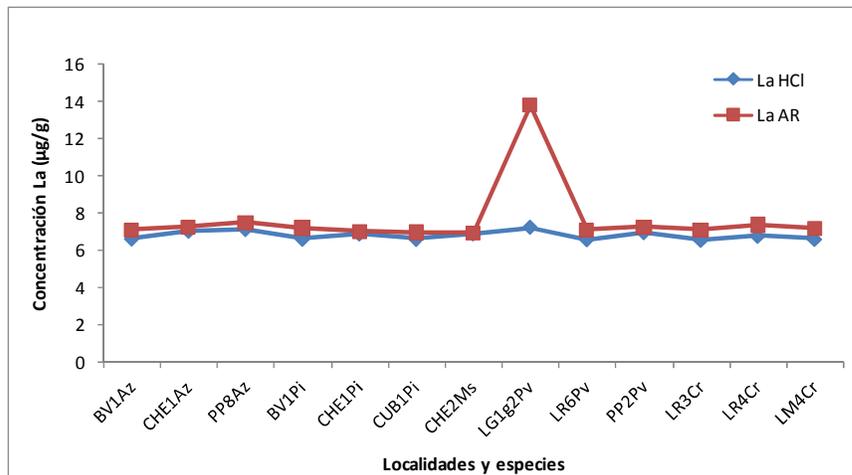
En la figura 19 puede observarse que la mayoría de las muestras, la mayor concentración de Mo en las conchas de las especies analizadas está asociada al residuo insoluble en HCl. El

comportamiento del Mo para las diferentes localidades y especies es bastante uniforme tanto para la fracción extraída en HCl como para la extraída en AR, con excepción de *P. imbricata* y *A. zebra* de Bella Vista.

El V (figura 19) detectado en las muestras de conchas de bivalvos está asociado igualmente a ambas fracciones extraídas, residuo insoluble en HCl y material carbonático soluble en HCl. Oscila entre los 3,5 y 4,5 µg/g. El comportamiento del V es muy uniforme entre las especies y localidades siendo no evidente la preferencia por una u otra especie o localidad.



**Figura 18. Concentración de Ba y Cd ( $\mu\text{g/g}$ ) en las conchas de bivalvos asociada a los extractos de HCl y AR**



**Figura 19. Concentración de La, Mo y V (µg/g) en las conchas de bivalvos asociada a los extractos de HCl y AR**

La tabla 6 muestra los valores de concentración para las distintas localidades y especies analizadas.

Las concentraciones de As varían entre 0,01 y 1,9  $\mu\text{g/g}$ . Para la mayoría de las muestras este elemento no pudo ser detectado por la técnica analítica utilizada. Dos muestras señalan valores de concentración de As que difieren de la media, éstas son *A. zebra* de Cubagua (1,9  $\mu\text{g/g}$ ) y la especie *P. viridis* de La Galera (1,2  $\mu\text{g/g}$ ).

Las concentraciones de Ba están entre 9,0  $\mu\text{g/g}$  y 16  $\mu\text{g/g}$ . *A. zebra* presenta valores entre los 12 y 13  $\mu\text{g/g}$ , no existiendo diferencias notables entre localidades para esta especie. *C. rhizophorae* presenta valores menores de Ba, alrededor de 9  $\mu\text{g/g}$ , siendo estos similares entre las dos localidades muestreadas. Al igual que *C. rhizophorae*, *P. imbricata* presenta valores similares (9,7-10  $\mu\text{g/g}$ ) entre las localidades. Sin embargo, ambas especies mencionadas tienen las menores concentraciones de Ba con respecto a las demás localidades. *P. viridis* presenta también concentraciones de Ba que no presentan diferencias entre localidades (11-13  $\mu\text{g/g}$ ). *B. modiolus*, *Atrina s.*, *P. perna* y *Modiolus sp.* presentan concentraciones de Ba similares entre las localidades con la misma especie y entre las especies de localidades diferentes.

Las concentraciones de Cd varían entre 0,04 y 0,3  $\mu\text{g/g}$ . Las mayores concentraciones de Cd las presentan *A. zebra* de Cubagua (0,3  $\mu\text{g/g}$ ) y *P. viridis* de La Galera (0,3  $\mu\text{g/g}$ ). El resto de las concentraciones de Cd varían entre 0,04 y 0,07  $\mu\text{g/g}$ . Algunas muestras presentaron concentraciones no detectadas por el ICP-OES.

Las concentraciones de La varían entre 6,8 y 16  $\mu\text{g/g}$ . En general, las especies analizadas presentan concentraciones de La que no tiene diferencias significativas entre las localidades, con la excepción de tres valores diferentes que superan el intervalo medio general (6,9- 7,4  $\mu\text{g/g}$ ). Estas son las muestras de *A. zebra* de Cubagua (16  $\mu\text{g/g}$ ) y *P. viridis* de La Galera zonas 1G2 (11  $\mu\text{g/g}$ ) y 2 (13  $\mu\text{g/g}$ ).

Las concentraciones de Mo varían entre 0,9 y 2,6  $\mu\text{g/g}$ . En general, todas las especies presentan valores de concentración de Mo que señalan la inexistencia de diferencias notables entre las

localidades, con excepción de *P. imbricata* en Bella Vista cuyo valor de concentración de Mo (2,6 µg/g) es superior a la media de todas las especies.

Las concentraciones de V varían entre 3,3 µg/g y 5,0 µg/g. Este metal no presenta diferencias significativas en su concentración en las conchas de bivalvos provenientes de diferentes localidades y diferentes especies.

Como puede observarse en la tabla 6, el orden de abundancia de los elementos encontrados en las conchas es el siguiente:

$$\text{Ba} > \text{La} > \text{V} > \text{Mo} > \text{As, Cd} > \text{Hg}$$

Las concentraciones asociadas a las conchas de As, Cd y Hg estuvieron por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada, permitiendo inferir que estos metales no son útiles para diferenciar entre localidades ni especies. Mo y V aunque presentan concentraciones detectables, no presentan diferencias significativas apreciables como para que sean diferenciadores entre localidades y especies. Ba y La son los únicos que presentan concentraciones con diferencias apreciables. En el caso de Ba, para *A. zebra* en la localidad de Cubagua, y para *Modiolus sp.* para Punta de Piedras. En el caso de La, para *A. zebra* de Cubagua y *P. viridis* de Coche.

Las conchas de bivalvos son formadas a través de un proceso biológico que realiza el mismo organismo, el cual incorpora a su formación partículas suspendidas que toman del medio para su alimentación, a las cuales pueden ir asociadas concentraciones variadas de elementos. Muchos elementos que están presentes en partículas de detritos inorgánicos son incorporados a la concha en la edad del manto (pliegue tegumentario que se desarrolla como órgano protector del cuerpo en los bivalvos) durante su formación (Huanxin *et. al*, 2000). Una vez que los elementos fueron incorporados en el enrejado cristalino en las matrices de la concha, estas concentraciones no serán afectadas por los estados reproductivos o fisiológicos de los bivalvos. Esta explicación está basada en el hecho de que algunos metales son incorporados dentro de las conchas de moluscos a través de la sustitución del ión calcio en la fase cristalina de la concha o están asociados con la

matriz orgánica de la concha (periostraco) (Yap *et al.*, 2003; Al-Dabbas *et al.*, 1984; Koide *et al.*, 1982). Ambas pueden ser las razones por las cuales está presente el Ba, La, V y Mo en las concentraciones obtenidas.

También puede observarse en la tabla 6, que las concentraciones de elementos asociados a las conchas presentan una variación menor en las concentraciones de cada elemento en las especies recolectadas para las mismas localidades, que aquellos elementos acumulados en los tejidos (tabla 5). Esto puede explicarse primero, porque la pérdida de metales acumulados en las conchas es considerada insignificante, una vez que estos metales han reemplazado al calcio en el enrejado cristalino de carbonato de calcio durante la vida del organismo y, en segundo lugar, este hecho también indica que las conchas pueden ser difícilmente afectadas por las condiciones fisiológicas de los organismos (Yap *et al.*, 2003). Una vez que los organismos mueren, las conchas de los mismos pasan a formar parte del sedimento, permitiendo que las concentraciones de metales que han sido acumulados contribuyan al promedio de concentraciones en los sedimentos.

Por último, puede establecerse una breve comparación entre la variación en la concentración de los metales determinados en las conchas con respecto al de los tejidos blandos en las muestras de bivalvos recolectadas. Mo, As, Cd y Hg presentan la misma tendencia de acumulación, mayor en tejidos que en conchas para todas las muestras analizadas. Por el contrario, puede observarse que Ba, La y V tienen la tendencia contraria pues son acumulados mayormente en conchas que en tejidos.

A pesar de las tendencias generales mencionadas, cabe destacar que, en el caso de Mo, la relación tejido/concha es, con la excepción de *P. imbricata* de Cubagua, 1:1. Este comportamiento sólo lo presenta el Mo, puesto que el As, Cd y Hg son dominantes en los tejidos; V, Ba y, en menor proporción La, son dominantes en las conchas. El Mo, como ha sido mencionado anteriormente, es considerado un metal esencial en concentraciones adecuadas, pues juega un papel importante en las funciones biológicas de los organismos y explica su presencia en los tejidos. El hecho de encontrar As, Cd y Hg asociados en mayores proporciones a los tejidos que a las conchas, puede explicarse por el hecho de que el proceso de biomineralización en la concha primero implica la distribución en el tejido antes de ser biodepositado en las conchas de estos organismos. También,

la preferencia de los metales por conchas o tejidos está influenciada por los ya mencionados factores que pueden definir la forma del metal, lo que por consecuencia, estará asociado a su biodisponibilidad, tal el caso de la salinidad, el pH del medio, los niveles de oxígeno disuelto, entre otros. Huanxin *et. al*, (2000) estudiaron la variación con la salinidad de metales pesados en los tejidos y conchas de ostras, encontrando que Cu y Zn en los tejidos tienden a disminuir con el incremento de la salinidad. Sin embargo en las conchas no varía la concentración de los metales con la salinidad. Cd, Pb, Cr y Fe no varían ni para conchas ni para tejidos y Mn no varía para tejidos pero si disminuye para conchas con el incremento de la salinidad.

**Tabla 6. Concentraciones de metales en conchas de bivalvos ( $\mu\text{g/g}$ )**

<b>Localidad</b>	<b>Especie</b>	<b>As (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>Ba (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>Cd (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>La (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>Mo (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>V (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
Bella Vista	<i>A. zebra</i>	nd	13	0,04	6,8	2,1	4,5
Coche	<i>A. zebra</i>	0,01	13	0,06	7,1	1,6	4,0
Cubagua	<i>A. zebra</i>	1,9	15	0,3	16	1,2	5,0
Pta Piedras	<i>A. zebra</i>	0,07	13	0,04	7,0	1,2	4,2
Coche	<i>Atrina s.</i>	nd	10	nd	6,9	1,1	3,7
Las Marites	<i>B. Modiolus</i>	nd	10	nd	6,7	1,0	3,8
La Restinga	<i>C.Rhizophorae</i>	0,05	9,0	0,06	6,7	0,9	3,9
Las Marites	<i>C.Rhizophorae</i>	nd	9,1	0,05	6,8	0,9	3,9
Coche	<i>Modiolus sp</i>	nd	13	0,06	6,9	1,1	3,9
Pta Piedras	<i>Modiolus sp</i>	nd	14	nd	6,8	1,0	4,0
Bella Vista	<i>P. imbricata</i>	nd	9,7	0,04	6,9	2,6	4,0
Coche	<i>P. imbricata</i>	nd	9,9	0,06	6,9	1,0	3,9
Cubagua	<i>P. imbricata</i>	nd	10	0,06	6,76	1,23	4,28
La Galera	<i>P. perna</i>	nd	11	nd	7,2	1,0	3,3
La Galera	<i>P. viridis</i>	1,2	11	0,27	10	1,20	3,9
La Restinga	<i>P. viridis</i>	nd	11	0,06	6,8	1,0	3,9
Pta Piedras	<i>P. viridis</i>	0,01	13	0,05	7,1	1,0	4,0

nd=

no

detectado

## **Análisis gravimétrico de las conchas**

La naturaleza del material señala que con el tratamiento químico aplicado a las conchas fue disuelta la matriz carbonática que conforma principalmente las conchas de estos organismos. El residuo insoluble en HCl está representado por material orgánico e inorgánico. Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 7. El porcentaje de material insoluble en HCl 4M varía en un intervalo del 3 a 17%, teniendo un porcentaje de matriz, soluble en ácido, entre el 83 y 97% para las especies tratadas de las diferentes zonas. Los mayores porcentajes de residuo los presentan en su mayoría, las muestras de *P. viridis*, demostrando que su concha posee algunos otros componentes inorgánicos u orgánicos, que no son carbonatos, que representan alrededor del 15% de su concha. *Modiolus sp.*, es la siguiente especie que presenta porcentajes altos de residuo. La especie *P. imbricata* presenta porcentajes intermedios al igual que las *A. zebra*. *C. rhizophorae* presenta una gran variación con respecto a sus porcentajes de residuo. El resto de las especies presentan porcentajes de residuo bajos.

Luego, los residuos insolubles en HCl fueron sometidos a 550° en una mufla para eliminar el material orgánico presente. Las cenizas representan el material inorgánico que resta luego de eliminar el material orgánico, siendo el contenido de volátiles proporcional al material orgánico. La tabla 7 muestra los porcentajes de ceniza y volátiles obtenidos para los residuos. Los porcentajes de cenizas oscilan entre 1 y 12% y los porcentajes de volátiles entre 0,6 y 9%, siendo este último superior para *P. viridis*, indicando que sus conchas presentan un mayor porcentaje de material orgánico con respecto a las demás muestras. Los porcentajes de cenizas por especie, señalan que *Modiolus sp*, *P. perna*, *A. zebra* y *C. rhizophorae* son las que presentan los mayores porcentajes de cenizas. El resto de las especies presentan porcentajes de cenizas menores al 6%. Haciendo énfasis en estos valores, encontramos que el material orgánico y el inorgánico insoluble en ácido, mantienen proporciones similares dentro del residuo obtenido al disolver los carbonatos.

La variedad en los porcentajes de residuo insoluble en HCl, para las diferentes especies, dieron pie a la selección de trece nuevas muestras para aplicar el procedimiento anterior proporcionando

las cantidades de reactivos a 30 g de conchas pulverizadas, obteniendo los resultados observados en la tabla 8.

**Tabla 7. Resultados de los residuos insolubles en HCl 4M**

<b>Localidad</b>	<b>Zona</b>	<b>Especie</b>	<b>% de residuo</b>	<b>% de cenizas</b>	<b>% de volátiles</b>
Bella Vista	1	<i>A. zebra</i>	2,78	2,21	0,57
Coche	1	<i>A. zebra</i>	11,26	10,08	1,18
Cubagua	1	<i>A. zebra</i>	8,52	4,27	4,25
Pta Piedras	3	<i>A. zebra</i>	12,17	7,73	4,44
Pta Piedras	5	<i>A. zebra</i>	11,02	7,49	3,54
Pta Piedras	6	<i>A. zebra</i>	9,44	3,61	5,83
Pta Piedras	7	<i>A. zebra</i>	3,88	1,14	2,73
Pta Piedras	8	<i>A. zebra</i>	16,21	12,22	3,99
Pta Piedras	1	<i>A. zebra</i>	8,23	4,13	4,1
Pta Piedras	2	<i>A. zebra</i>	8,83	7,97	0,86
Coche	1	<i>Atrina s.</i>	7,35	5,44	1,91
Las Marites	3	<i>B. modiolus</i>	6,44	2,79	3,65
La Restinga	1	<i>Crassostrea</i>	5,06	1,95	3,12
La Restinga	2	<i>Crassostrea</i>	5,48	2,76	2,72
La Restinga	3	<i>Crassostrea</i>	13,87	10,24	3,63
La Restinga	4	<i>Crassostrea</i>	4,02	2,3	1,72
La Restinga	5	<i>Crassostrea</i>	9,41	8,34	1,07
La Restinga	6	<i>Crassostrea</i>	4,56	2,55	2
La Restinga	7	<i>Crassostrea</i>	11,1	9,22	1,89
La Restinga	8	<i>Crassostrea</i>	8,87	7,46	1,42
Las Marites	4	<i>Crassostrea</i>	8,01	5,11	2,9
Las Marites	5	<i>Crassostrea</i>	3,45	2,67	0,78
Coche	1	<i>Modiolus sp</i>	9,68	5,27	4,41
Pta Piedras	6	<i>Modiolus sp</i>	8,58	3,6	4,99
Pta Piedras	7	<i>Modiolus sp</i>	13,24	11,26	1,98
Bella Vista	1	<i>P. imbricata</i>	12,01	7,34	4,67
Coche	1	<i>P. imbricata</i>	4,79	3,34	1,45
Cubagua	1	<i>P. imbricata</i>	10,17	5,19	4,99
La Galera	2	<i>P. perna</i>	12,07	9,57	2,5
La Galera	1 G1	<i>P. viridis</i>	11,77	6,04	5,73
La Galera	1 G2	<i>P. viridis</i>	13,08	6,52	6,56
La Galera	2	<i>P. viridis</i>	10,98	4,46	6,52

La Restinga	6	<i>P. viridis</i>	17,11	10,41	6,7
Pta Piedras	2	<i>P. viridis</i>	15,35	6,41	8,94

Los porcentajes de residuo de la digestión con HCl, varían entre un 3 y un 14%, teniendo los porcentajes más altos, las muestras de *P. viridis*, *P. imbricata* y *Modiolus sp.* El porcentaje de carbonato de calcio está entre 85 y 92% y el porcentaje de residuo con agua regia, que constituyó el cambio de metodología en esta fase, varió entre 0,04 y 3,35%.

La segunda fase del tratamiento químico de las conchas marca una diferencia al aplicar la destrucción del residuo con agua regia, ya que es destruida no solo el material orgánico presente, sino también parte del material inorgánico que no es soluble en HCl. Hecho que no ocurre al utilizar la mufla para eliminar sólo el material orgánico y los volátiles, esto explica los menores porcentajes de residuo obtenidos al tratarlos con agua regia con respecto a los % de cenizas.

En el segundo método utilizado, las muestras de conchas de bivalvos fueron sometidas a una temperatura de 550°C. De esta forma fue eliminado el material orgánico:

En la tabla 9 son mostrados los resultados de este segundo método. Los porcentajes de volátiles obtenidos están entre 2 y 19% con un promedio de 6,5%.

Los resultados son mostrados en la tabla 9, indicando que el residuo inorgánico representa entre el 50 y el 69%, teniendo las muestras un 26 a 41% de CO<sub>2</sub>.

El porcentaje de CO<sub>2</sub> es importante puesto que permite el cálculo del porcentaje de CaCO<sub>3</sub> en las muestras de conchas, debido a que representa el 44% del total de CaCO<sub>3</sub>. El 56% restante puede ser CaO al someter el CaCO<sub>3</sub> a 800°C. Entonces, el porcentaje de CaCO<sub>3</sub> calculado está entre el 59 y el 94%. Este porcentaje tan bajo de la composición que supondríamos mayor al 97%, indica que las conchas tienen una composición heterogénea que no es totalmente CaCO<sub>3</sub> que forma parte importante de las conchas y pudiera estar relacionada con elementos no volátiles que estén formando parte de la concha. Por lo tanto, sería ideal el análisis de difracción rayos X a los residuos obtenidos para poder determinar la composición de los mismos y establecer la naturaleza

de este material diferente a CaCO<sub>3</sub> presente en las conchas, el cual para las muestras tiene un porcentaje importante de residuo no carbonático.

**Tabla 8. Resultados de la digestión de residuos con agua regia**

<b>Localidad</b>	<b>Zona</b>	<b>Especie</b>	<b>% de residuo</b>	<b>% de residuo de agua regia</b>
Bella Vista	1	<i>A. zebra</i>	7,64	0,89
Coche	1	<i>A. zebra</i>	4,36	0,44
Pta Piedras	8	<i>A. zebra</i>	5,16	1,26
La Restinga	4	<i>Crassostrea r.</i>	8,06	0,47
Las Marites	4	<i>Crassostrea r.</i>	3,13	0,34
La Restinga	3	<i>Crassostrea r.</i>	4,36	0,04
Coche	1	<i>Modiolus sp</i>	11,83	1,19
Coche	1	<i>P. imbricata</i>	5,55	0,66
Cubagua	1	<i>P. imbricata</i>	11,48	0,38
Bella Vista	1	<i>P. imbricata</i>	11,90	3,35
La Galera	1G2	<i>P. viridis</i>	9,21	1,21
Pta Piedras	2	<i>P. viridis</i>	14,16	0,97
La Restinga	6	<i>P. viridis</i>	12,11	0,16

**Tabla 9. Resultados de la aplicación del segundo método**

Localidad	Zona	Especie	% Volátiles	% Residuo	% de Pérdida T 800°C
Bella Vista	1	<i>A. zebra</i>	4,1	68,48	27,42
Coche	1	<i>A. zebra</i>	2,39	67,25	30,37
Cubagua	1	<i>A. zebra</i>	6,27	59,64	34,09
Pta de Piedras	1	<i>A. zebra</i>	4,85	55,17	39,98
Pta de Piedras	2	<i>A. zebra</i>	4,65	65,01	30,34
Pta de Piedras	3	<i>A. zebra</i>	4,91	64,66	30,43
Pta de Piedras	5	<i>A. zebra</i>	4,58	55,03	40,4
Pta de Piedras	6	<i>A. zebra</i>	2,42	56,26	41,31
Pta de Piedras	7	<i>A. zebra</i>	4,73	67,64	27,63
Pta de Piedras	8	<i>A. zebra</i>	4,74	65,99	29,27
Coche	1	<i>Atrina S.</i>	4,81	65,94	29,25
Las Marites	3	<i>B. modiolus</i>	6,36	62,97	30,67
La Restinga	1	<i>C. rhizophorae</i>	18,89	50,02	31,09
La Restinga	2	<i>C. rhizophorae</i>	3,21	55,5	41,28
La Restinga	3	<i>C. rhizophorae</i>	2,89	55,93	41,19
La Restinga	4	<i>C. rhizophorae</i>	11,27	58,57	30,16
La Restinga	5	<i>C. rhizophorae</i>	4,04	65,49	30,47
La Restinga	6	<i>C. rhizophorae</i>	5,4	61,12	33,48
La Restinga	7	<i>C. rhizophorae</i>	6,72	59,55	33,73
La Restinga	8	<i>C. rhizophorae</i>	5,01	69,34	25,66
Las Marites	4	<i>C. rhizophorae</i>	4,96	64,16	30,88
Las Marites	5	<i>C. rhizophorae</i>	2,69	66	31,31
Coche	1	<i>Modiolus sp</i>	5,84	66,62	27,54
Pta de Piedras	6	<i>Modiolus sp</i>	7,88	53,01	39,11
Pta de Piedras	7	<i>Modiolus sp</i>	6,86	53,86	39,28
Bella Vista	1	<i>P. imbricata</i>	6,24	64,46	29,31
Coche	1	<i>P. imbricata</i>	6,11	65,4	28,5
Cubagua	1	<i>P. imbricata</i>	15,41	57,16	27,43
La Galera	2	<i>P. perna</i>	8,8	58,66	32,54
La Galera	1 G1	<i>P. viridis</i>	7,89	58,55	33,55
La Galera	1 G2	<i>P. viridis</i>	9,3	57,06	33,65
La Galera	2	<i>P. viridis</i>	8,29	60,39	31,32

La Restinga	6	<i>P. viridis</i>	7,74	61,57	30,69
Pta de Piedras	2	<i>P. viridis</i>	9,61	59,85	30,54

## CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio permiten sugerir:

- La concentración de As, Ba, Cd, Hg, La y Mo en los tejidos blandos de bivalvos colectados en el estado Nueva Esparta fueron: 4,7-28 µg/g; 1,5-3 µg/g; 0,2-38 µg/g; 0,002-0,28 µg/g; 1,3-8,1 µg/g; 0,7- 6,3 µg/g respectivamente. La concentración de V estuvo por debajo del límite de detección de la técnica analítica utilizada.
- La concentración de Ba, Mo, Hg y V en los tejidos blandos de bivalvos no presentan diferencias notables entre las especies analizadas ni entre las localidades muestreadas.
- Los bivalvos colectados en la localidad de Coche presentaron concentraciones de As y Cd en sus tejidos blandos significativamente mayores al resto de las localidades estudiadas.
- Las concentraciones de Cd diferencian entre los tejidos blandos de las especies de bivalvos analizados, siendo las que presentan las menores concentraciones las *C. rhizophorae*, *P. perna* y *P. viridis*, concentraciones intermedias las *A. zebra* y las mayores concentraciones son encontradas en *P. imbricata*.
- La mayor concentración de La fue encontrada en los mejillones *P. viridis*, *Atrina s.* y *Modiolus sp.*
- La concentración de Ba, Cd, La, Mo y V en las conchas de bivalvos colectados en el estado Nueva Esparta fueron: 9-15 µg/g; 0,04- 0,3 µg/g; 6,7-16 µg/g; 0,9-2,6 µg/g; 3,3-5 µg/g respectivamente. La concentración de As y Hg estuvieron por debajo del límite de detección de la técnica analítica utilizada.

- La concentración de As, Ba, Cd, Mo y V en las conchas de bivalvos no permite diferenciar ni entre especies ni entre localidades.
- Las conchas de las diferentes especies de bivalvos analizados contienen entre el 26% y el 41% de CO<sub>2</sub> lo que implica que las conchas de los bivalvos están compuestas por CaCO<sub>3</sub> entre el 59 y el 93%.
- El peso seco promedio de los bivalvos analizados presenta el siguiente orden: *Atrina seminuda* (3,9 g) > *Arca zebra* (2,4 g) > *P. perna* (1,5 g) > *P. viridis* (1,1 g), *P. imbricata* (1,0 g) > *C. rhizophorae* (0,5 g), *Modiolus sp.* (0,6 g) > *B. modiolus* (0,2 g).
- La correlación As versus Cd permitió discriminar entre especies y lugares.

## **RECOMENDACIONES**

Son sugeridas las siguientes recomendaciones para posibles futuras investigaciones:

- Para próximos muestreos, establecer un mayor número de puntos de recolección en las localidades de Coche y Cubagua para observar la variación de la concentración de As y Cd que fueron para este estudio altos en dichas localidades. La recolección sugiere ser limitada a especies como *P. imbricata*, *A. zebra* ó *P. viridis*. que demostraron vínculos de acumulación de niveles de As, Cd ó La.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- Acevedo M., 2006. Estudio de la distribución de metales potencialmente tóxicos en el bivalvo *Crassostrea rhizophorae* en cuatro zonas costeras de Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, opción Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. pp 4-24.
- Acevedo-Figueroa, D., Jiménez, B.D., Rodríguez-Sierra, C.J., 2005. Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution*. 141, 336-342.
- Agreda O., Rojas M., Sarmiento A., 2005. Evaluación diagnóstica del contenido de arsénico en las fuentes de abastecimiento de agua potable del Estado Carabobo, Venezuela. Centro de Investigaciones Toxicológicas de la Universidad de Carabobo. *Gaceta Médica de Caracas*. V.113-1
- Al-Dabbas, M., Hubbard, F., McManus, J., 1984. The shell of *Mytilus* as an indicator of zonal variations of water quality within an estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 18 (3), 263-270.
- ATSDR ([Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades](http://www.atsdr.cdc.gov/)), 2005. Disponible: <http://www.atsdr.cdc.gov/>. [Consulta: 2008, agosto 10].
- Azevedo R., y Lea P., 2005. Toxic metals in plants. *Braz. J. Plant Physiol*. 17 (1), 1.
- Azocar J., 2005. Estudio de la composición elemental, composición proximal y el valor calórico del bivalvo *Tivela mactroidea* (guacuco) de tres regiones costeras de Venezuela. Trabajo de Grado de Maestría. Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. pp 1-36.
- Bellizzia A., Muñoz N., Macsotay O. y Key C., 1983. Guía de la excursión geológica a la Isla de Margarita. Sociedad Venezolana de Geólogos, 8-10. *Léxico Estratigráfico de Venezuela; Excursiones*. Disponible: <http://www.pdvsa.com/lexico/excursio/exc-83.htm> [Consulta: 2007, Noviembre 15].
- Brusca, R.C. y G.J. Brusca 1990. *Invertebrates*. Sinauer Assoc., Inc, Sunderland, Massachusetts. pp. 716.

- Burger J., 2008. Assessment and management of risk to wildlife from cadmium. *Science of the total Environment*. 389, 37-45.
- Calmano, W., Ahlf, W., Forstner, U., 1996. Sediments Quality Assessment: chemical and biological approaches. In: Calmano, W., Forstner, U. (Ed's.), *Sediments and Toxic Substances*. Springer, Berlin, pp. 1-35.
- Capelo J. C. y Rada M., 2003. Ostras del Oriente de Venezuela (Biología, Taxonomía y ecología). I Curso práctico de cultivo de Ostras, Fundación La Salle de Ciencias Naturales. Estación de Investigaciones Marinas de Margarita (EDIMAR), pp.1-9.
- Carell, B., Forberg, S., Grundelius, E., Henriksson, L., Johnels, A., Lindh, U., Mutvei, H., Olsson, M., Svaerdstroem, K., Westermark, T., 1987. Can mussel shells reveal environmental history?. *Ambio*. 16(1), 2-10.
- Casas S., Bacher C., 2006. Modelling trace metal (Hg and Pb) bioaccumulation in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, applied to environmental monitoring. *Journal of Sea Research* 56, 168–181.
- Castillo Rodríguez Zoila G. y García-Cubas Antonio, 1984. Taxonomía y anatomía comparadas de las ostras en las costas de México. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología*. Universidad Nacional Autónoma de México. pp.143-145.
- Clark, R.B., 1997. *Marine Pollution*. Clarendon Press. Oxford. Fifth Edition. pp 64-68.
- Csuros, M y Csuros C., 2002. *Environmental sampling and analysis for metals*. Lewis Publisher. pp 372
- Cullen, W.R. y Reimer, K.J. 1989. Arsenic speciation in the environmental. *Chem. Rev.* 89, 713-764.
- Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*. 367, 546-548.
- Díaz, D.J., 2005. Contribución al Desarrollo de Métodos de Análisis para la Especiación de Compuestos Mercuriales en Tejidos de Peces. Trabajo de grado de Maestría. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. pp. 1-70.
- Díaz O., Encina F., Chuecas L., Becerra J., Cabello J., Figueroa A., Muñoz F., 2001. Influencia de variables estacionales, espaciales, biológicas y ambientales en la bioacumulación de mercurio total y metilmercurio en *Tagelus dombeii*. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*. 36 (1), 15-29.

- Dick D., Philipp E., Kriews M., Abele D., 2007. Is the umbo matrix of bivalve shells (*Laternula elliptica*) a climate archive?. *Aquatic Toxicology*. 84, 450-456.
- Earnshaw A., Greenwood N., 2002. **Chemistry of the Elements, Second Edition . pp 107**
- Ehrlich, H.L. 1990. Geomicrobial Interactions with arsenic and antimony. *Geomicrobiology*. Second Edition, Marcel Decker Inc., New York. pp 276-286.
- El Sayed, M., Bjorn, E., French, W., 2000. Optimisation of operating parameters for simultaneous multi-element determination of antimony, arsenic, bismuth and selenium by hydride generation, graphite atomizer sequestration, atomic absorption spectrometry. *JAAS*. 15, 697-703.
- Elder, J. F. y Collins J. J., 1991. Fresh water mollusks as indicators of bioavailability and toxicity of metals in surface-water systems. *Review of environmental contamination and toxicology*. 122, 37-79.
- Ellenhom J. y Barceloux D., 1988. Chemical Products: Mercury. *Medical Toxicology*. Ed. Elsevier. New York: 1048-1053.
- Fallow, S.J., White, J.C., McCulloch, M.T., 2002. *Porites* corals as recorders of mining and environmental impacts: Misima Island, Papua New Guinea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 66, 45-62.
- FAO-UN, 1982. Appendix V: median international standards 1982, International standards for trace elements in fish and molluscs, Disponible: <http://www.fao.org/docrep/field/003/ab710e/AB710E17.htm> [Consulta: 2008, marzo 15]
- Ferrat, L., Pergent-Martini, C., Roméo, M., 2003. Assessment of the use of biomarkers in aquatic plants for the evaluation of environmental quality: Application to seagrasses. *Aquat. Toxicol.* 65, 187-204.
- Fondo mixto de turismo Nueva Esparta, 2006. Isla de Cubagua. Disponible: <http://www.islamargarita.gob.ve/cubagua.htm>) [Consulta 2008, mayo 11].
- García D. E., 2004. Aislamiento y caracterización de microorganismos capaces de oxidar arsénico. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. pp. 1-16.
- Goldberg, E.D., Bertine, K.K., 2000. Beyond the mussel watch- new directions for monitoring marine pollution. *Sci. Total Environ.* 247, 165-174.

- Goldwater L., 1971. Mercury in the environmental. Scientific American, 224, p 15-21
- Gonzalez de Juana, C., 1968. Guía de Excursión geológica a la parte oriental de la isla de Margarita. Pub. Espe. Asoc. Venez. Geol. Min y Petr., Caracas. p. 42.
- Grant N., 1971. Mercury in the environment. Environment. 13, 2-15.
- Hawkes, S. J., 1997. What is a “Heavy Metal” J. Chem. Educ. 74, 374.
- Hee, S.Q. y Boyle, J.R., 1998. Simultaneous multielemental analysis of some environmental and biological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Analytical Chemistry. 60, 1033-1042.
- Higuera P. y Oyarzun R., Minerales, metales, gases y la salud humana y ambiental. Tema 8. Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, Universidad de Castilla-La Mancha. Disponible: [http://www.uclm.es/users/higuera/MGA/Tema08/Minerales\\_salud\\_0.htm](http://www.uclm.es/users/higuera/MGA/Tema08/Minerales_salud_0.htm) [Consulta: 2008, agosto 10].
- Holmes, C. W., Slade, E.A., Mickerran, C. J., 1974. Migration and redistribution of zinc and cadmium in marine estuarine system. Environmental Science and Technology. 8, 254-259.
- Hoyos, J. 1985. Flora de la isla Margarita, Venezuela. Sociedad y Fundación La Salle de Ciencias Naturales. Monografía N° 34.
- Huanxin W., Lejun Z., Presley B.J., 2000. Bioaccumulation of heavy metals in oyster (*Crassostrea virginica*) tissue and shell. Environmental Geology. 39 (11), 1216–1226.
- Imlay, M.J., 1982. Use of shells of freshwater mussels in monitoring heavy metals and environmental stresses: a review. Malacological Reviews. 15, 1-14.
- International Molybdenum Association. Disponible: <http://www.imoa.info/> [Consulta: 2008, agosto 10].
- Jaffé R., Leal I., Alvarado J., Gardinali P.R., Sericano J.L., 1998. [Baseline study on the levels of organic pollutants and heavy metals in bivalves from the Morrocoy National Park, Venezuela](#). Marine Pollution Bulletin. 36, (11), 925-929
- Jaffé R., Leal I., Alvarado J., Gardinali P.R., Sericano J.L., 1995. Pollution effects of the Tuy River on the central Venezuelan coast: Anthropogenic organic compounds and heavy metals in *Tivela mactroidea* Marine Pollutin Bulletin. 30, 820-825.
- Jiménez C., 1981. Dermatitis de contacto por metales. Dermatitis de contacto (Boletín Informativo del GEIDC). 2, 7-11.

- Koide, M., Lee, D.S., Goldberg, E.D., 1982. Metal and Transuranic Records in Mussel Shells, Byssal Threads and Tissues Estuarine, Coastal and Shelf Science. 15 (6), 679-695.
- LaBrecque John, Alfonso Juan A., Cordoves P.R., Quintal M., Gómez C.V., Marcano E., 2004. The concentrations of selected trace elements in clams, *Tivela mactroidea* along the Venezuelan coast in the state of Miranda. Marine Pollution Bulletin 49 (7-8), 664-667.
- Liang L., He B., Jiang G., Chen D., Yao Z., 2004. Evaluation of mollusks as biomonitors to investigate heavy metal contaminations along the Chinese Bohai Sea. Science of the Total Environment. 324, 105-113.
- Liu W., Chen J., Lin X., Fan Y., Tao S., 2007. Residual concentrations of micropollutants in benthic mussels in the coastal areas of Bohai Sea, North China. Environmental Pollution. 146, 470-477.
- Luchini L., 2004. El cultivo de los moluscos bivalvos marinos en Argentina Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y alimentos (SAGPyA), Subsecretaría de Pesca y acuicultura, dirección de Acuicultura. pp 2-11.
- Maanan M., 2007. Heavy metal concentration in marine mollusks from the Moroccan coastal region. Environmental Pollution, vol xx, 1-8.
- Macsotay O. y Campos R., 2001. Moluscos representativos de la plataforma de Margarita, Venezuela. Descripción de 24 especies nuevas. Ed. Rivolta, Valencia. Venezuela. pp 119-200.
- Manfra, L. y Accornero, A., 2005. Trace metal concentrations in coastal marine waters of the central Mediterranean. Marine Pollution Bulletin. 50, 686-692.
- Marcovecchio J. E., Moreno V. J. y Perez A., 1991. Metal accumulation in tissues of sharks from The Bahía Blanca Estuary, Argentina. Marine Environmental Research 31, 263-274.
- Mason, B. 1960. Principios de Geoquímica. Ediciones Omega. Barcelona.
- Morante R., Armette F., Ruas L., 2005. Integración Geológica de la isla de Margarita, Estado Nueva Esparta. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela.
- Morgado M.E. y Bebianno M. J., 2004. A mussel watch in the Ria Formosa lagoon. Ciencias Marinas 31 (1B), 231-241.

- Newman, D., Ahmann, D. y Morel, F. M.M. 1998. A brief review of microbial arsenate respiration. *Geomicrobiology* 15 pp 255-268.
- Nies DH., 1999. Microbial heavy-metal resistance. *Appl Microbiol Biotechnol.* 51(6),730-50.
- Pereira M., 2006. Optimización de una metodología para la determinación de metales pesados en corales por espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. pp. 2-34.
- Pergent-Martini, C., Pergent, G., 2000. Marine phanerogams as a tool in the evaluation of marine trace metal contamination: an example from the Mediterranean, *Int. J. Environmental Pollution.* 13, 1-6.
- Planer-Friedrich, B. 2001. Natural attenuation processes regulating arsenic concentration in aquatic environments. In: DFG-Graduiertenkolleg Geowissenschaftliche und Geotechnische Umweltforschung. Wissenschaftliche Mitteilungen Des Institutes for Geologie, TuBergakadenuue Freiberg. 16, 165-177.
- Princ. A., Varela R., 1996. Glosario Bilingüe ilustrado para la conchicología. Guía para la marcotización y preservación de organismos marinos. Fundación La Salle. Colección cuadernos Flasa, serie Ciencia y Tecnología N° 7, 5-6.
- Puente X., Villares R., Carral E., Carballeira A., 1996. Nacreous shell of *Mytilus galloprovincialis* as a biomonitor of heavy metal pollution in Galiza (NW Spain). *Science of The Total Environment.* 183 (3), 205-211.
- Rainbow, P., 1988. The significance of trace metal concentrations in decapods *Zoological Symposium.*59, 291-313.
- Rainbow, P.S., Phillips, D., 1993. Cosmopolitan biomonitors of trace metals. *Marine Pollution Bulletin.* 26, 593-601.
- Rojas de Astudillo, L., Chang Yen J., Agard J., Bekele I., Hubbard R., 2001. Heavy metals in green mussel (*Perna viridis*) and oysters (*Crassostrea sp.*) from Trinidad and Venezuela. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* 42, 410-415.
- Rosenheim, B. E, Swart, P. K., Thorrold, S.R., 2005. Minor and trace elements in sclerosponge *Ceratoporella nicholsoni*: Biogenic aragonite near the inorganic endmember?. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology,* 228, (1-2), 109-129.

- Ruppert Edgard E., Barnes Robert D., 1996. Zoología de los invertebrados. 6ta edición. Mc. Graw-Hill Interamericana. pp. 150-196.
- Saha M. y Sarkar M. K., 2005. Interspecific variation in heavy metal body concentrations in biota of Sunderban mangrove wetland, northeast India. *Environment International* 32 (2), 203-207.
- Sharma, V.K., Rhudy, K.B., Koenig, R., Vasquez, F.G., 1999. Metals in Sediments of the Upper Laguna Madre. *Marine Pollution Bulletin*. 38, 1221-1226.
- Siegel, Frederic R., 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany. pp. 20-41.
- Stark, J.S., Johnstone, G.J., Palmer, A.S., Snape, I., Lerner, B.L., Riddle, M.J., 2006. Monitoring the remediation of a near shore waste disposal site in Antarctica using the amphipod *Paramoera walkeri* and diffusive gradients in thin films (DGTs). *Marine Pollution Bulletin*. 52 (12), 1595-1610.
- Szefer P., Frelek K., Szefer K., Lee Ch. -B., Kim B. -S., Warzocha J., Zdrojewska I., Ciesielski T., 2002. Distribution and relationships of trace metals in soft tissue, byssus and shells of *Mytilus edulis trossulus* from the southern Baltic. *Environmental Pollution*. 120 (2), 423-444.
- Tamaki, S. y Franklenberger, Jr. W. T. 1992. Environmental Biochemistry of Arsenic. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 124, 79-110.
- Tang H, Lewis EA, Eatough DJ, Burton RM, Farber RJ 1994 Determination of the particle size distribution and chemical composition of semi-volatile organic compounds in atmospheric fine particles with a diffusion denuder sampling system. *Atmospheric Environment* 28: 939-947.
- Tankere-Muller, S., Zhang, H., Davison, W., Finke, N., Larsen O., Stahl, H., Glud, R.N., 2006. Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu y Cd in contaminated marine sediment. *Marine Chemistry*. Vol. 106, Issues 1-2, 192-207.
- U.S. Department of Health and Human Services. 1999. Toxicological profile for Mercury. Research Triangle Instituted. pp. 119-201.
- Usero, J., Morillo, J., García, I., 2005. Heavy metal concentrations in mollusks from the Atlantic coast of southern Spain. *Chemosphere* 59, 1175-1181.

- Van Loon G.W. y Duffy S.J., 2000. A Global Perspective. Oxford University Press. Pp 198. (Van Loon y Duffy, 2000)
- Webb, H., Keough, M.J., 2002. Measurement of environmental trace metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): A comparison of techniques. *Marine Pollution Bulletin*. 44, 222-229.
- Williams, G., Hall, L., Addae, J., 1998. Evaluation of Scalp and Pubic Hair as Bioindicators for Estimating Exposure to Lead. *Environmental Geochemistry and Health*. 20, 179-184.
- Yang K., Swami K., 2007. Determination of metals in marine species by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry analysis. *Spectrochimica Acta part B* 62, 1177-1181.
- Yap C. P., Ismail A., Tan S.G., Abdul R. I., 2003. Can the shell of the green-lipped mussel *Perna viridis* from the west coast of Peninsular Malaysia be a potential biomonitoring material for Cd, Pb, and Zn?. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 57, 623-630.
- Zoller, U., 2006. Estuarine and coastal zone marine pollution by the nonionic alkylphenol ethoxylates endocrine disruptors: Is there a potential ecotoxicological problem?. *Environment International* 32, 269-272.

## **APÉNDICE**

**Apéndice 1. Concentración (µg/g) de metales en tejidos blandos secos de bivalvos**

<b>Localidad</b>	<b>Zona</b>	<b>Especie</b>	<b>Peso Muestra (g)</b>	<b>As (µg/g)</b>	<b>Ba (µg/g)</b>	<b>Cd (µg/g)</b>	<b>Hg (µg/g)</b>	<b>La (µg/g)</b>	<b>Mo (µg/g)</b>
Bella Vista	1	<i>A. zebra</i>	10,0469	6,12	1,50	4,54	0,017	1,28	2,72
Coche	1	<i>A. zebra</i>	10,1048	19,50	1,59	13,38	0,023	1,89	2,26
Cubagua	1	<i>A. zebra</i>	10,0495	8,46	1,96	12,69	0,032	2,52	1,70
Pta Piedras	1	<i>A. zebra</i>	10,0870	9,32	1,53	3,54	0,027	4,13	1,23
Pta Piedras	2	<i>A. zebra</i>	10,0909	10,31	1,71	4,82	0,030	3,63	1,30
Pta Piedras	3	<i>A. zebra</i>	10,0256	10,27	1,55	3,21		3,92	2,47
Pta Piedras	5	<i>A. zebra</i>	10,1058	10,44	1,42	4,78	0,029	3,35	1,32
Pta Piedras	6	<i>A. zebra</i>	10,1446	11,14	1,53	5,12		3,38	2,09
Pta Piedras	7	<i>A. zebra</i>	10,0199	8,28	1,45	3,69	0,029	1,29	0,72
Pta Piedras	8	<i>A. zebra</i>	10,0653	7,50	1,76	4,70			2,30
Bella Vista	1	<i>P. imbricata</i>	10,0126	6,69	2,46	12,40	0,005	2,27	3,01
Coche	1	<i>P. imbricata</i>	10,0640	9,34	2,08	17,97	0,002	2,40	0,81
Cubagua	1	<i>P. imbricata</i>	10,1005	11,88	2,61	38,45	0,046	3,26	6,30
Coche	1	<i>Atrina s.</i>	10,0351	27,80	2,01	12,35	0,047	5,53	2,03
Coche	1	<i>Modiolus sp</i>	10,1925	19,67	2,25	16,37	0,082	5,17	2,50
La Galera	1 G2	<i>P. viridis</i>	10,0031	10,10	2,47	0,73	0,044	8,14	1,36
La Galera	2	<i>P. viridis</i>	10,0163	7,49	2,97	0,62	0,075	4,58	1,63
La Galera	2 Hem	<i>P. perna</i>	10,0102	8,14	2,18	0,71	0,060	2,64	1,04
La Galera	2 Mach	<i>P. perna</i>	10,0130	4,69	1,90	0,60	0,038	2,14	0,82
La Restinga	6	<i>P. viridis</i>	10,1319	9,13	2,88	0,29	0,065	3,67	1,23
Pta Piedras	2	<i>P. viridis</i>	10,0702	10,28	1,90	0,33	0,080	8,04	1,35
Las Marites	3	<i>B. Modiolus</i>	9,5672	5,23	1,89	0,21	0,050	4,29	1,53
La Restinga	1	<i>C.Rhizophorae</i>	10,0777	5,95	1,86	0,35	0,280	1,78	1,23
La Restinga	2	<i>C.Rhizophorae</i>	10,0917	6,19	1,86	0,47		1,86	1,05
La Restinga	3	<i>C.Rhizophorae</i>	10,1170	4,79	1,95	0,18		2,56	1,38
La Restinga	4	<i>C.Rhizophorae</i>	10,0410	5,43	2,71	0,50		2,78	1,72
La Restinga	5	<i>C.Rhizophorae</i>	10,0834	6,79	2,41	0,65		2,80	1,47
La Restinga	6	<i>C.Rhizophorae</i>	10,0661	7,40	2,20	0,59		2,47	1,42
La Restinga	7	<i>C.Rhizophorae</i>	10,0454	6,57	2,82	0,64		2,81	1,53
La Restinga	8	<i>C.Rhizophorae</i>	10,0034	7,00	2,65	0,60		3,28	1,51
Las Marites	1	<i>C.Rhizophorae</i>	10,0038	5,90	2,14	0,36	0,050	2,95	1,55
Las Marites	2	<i>C.Rhizophorae</i>	6,8086	7,64	3,47	0,48		4,24	2,18
Las Marites	4	<i>C.Rhizophorae</i>	10,0430	7,12	1,56	0,17		2,86	1,09
Las Marites	5	<i>C.Rhizophorae</i>	10,0228	5,14	1,92	0,39		3,21	1,38

**Apéndice 2. Concentración (µg/g) de metales en conchas de bivalvos**

<b>Localidad</b>	<b>Zona</b>	<b>Especie</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Cd</b>	<b>La</b>	<b>Mo</b>	<b>V</b>
Bella Vista	1	<i>A. zebra</i>	nd	12,93	0,04	6,83	2,09	4,46
Coche	1	<i>A. zebra</i>	0,01	11,60	0,06	7,12	1,56	4,00
Cubagua	1	<i>A. zebra</i>	1,91	14,63	0,32	16,08	1,16	4,99
Pta Piedras	1	<i>A. zebra</i>	nd	13,79	nd	7,16	1,17	4,06
Pta Piedras	2	<i>A. zebra</i>	nd	14,27	nd	7,04	1,22	4,36
Pta Piedras	3	<i>A. zebra</i>	nd	10,96	nd	6,70	1,24	4,23
Pta Piedras	5	<i>A. zebra</i>	nd	13,04	nd	7,00	1,25	3,96
Pta Piedras	6	<i>A. zebra</i>	nd	13,41	nd	6,99	1,13	4,22
Pta Piedras	7	<i>A. zebra</i>	nd	12,88	nd	6,98	1,06	4,11
Pta Piedras	8	<i>A. zebra</i>	0,07	13,13	0,04	7,30	1,40	4,37
Bella Vista	1	<i>P. imbricata</i>	nd	9,72	0,04	6,89	2,64	3,97
Coche	1	<i>P. imbricata</i>	nd	9,90	0,06	6,94	1,03	3,85
Cubagua	1	<i>P. imbricata</i>	nd	10,05	0,06	6,76	1,23	4,28
Coche	1	<i>Atrina s.</i>	nd	10,20	nd	6,85	1,14	3,73
Coche	1	<i>Modiolus sp</i>	nd	12,90	0,06	6,90	1,14	3,93
Pta Piedras	6	<i>Modiolus sp</i>	nd	16,48	nd	6,93	1,12	3,82
Pta Piedras	7	<i>Modiolus sp</i>	nd	11,23	nd	6,59	0,90	4,21
La Galera	1 G1	<i>P. viridis</i>	nd	10,98	nd	7,41	1,23	3,84
La Galera	1 G2	<i>P. viridis</i>	0,97	11,42	0,23	10,51	1,16	4,01
La Galera	2	<i>P. viridis</i>	1,39	11,77	0,30	13,34	1,20	3,82
La Galera	2 Hem	<i>P. perna</i>	nd	11,24	nd	7,18	0,96	3,32
La Galera	2 Mach	<i>P. perna</i>						
La Restinga	6	<i>P. viridis</i>	nd	10,64	0,06	6,83	0,96	3,92
Pta Piedras	2	<i>P. viridis</i>	0,01	12,85	0,05	7,10	1,03	4,01
Las Marites	3	<i>B. modiolus</i>	nd	10,36	nd	6,73	1,01	3,81
La Restinga	1	<i>Crassostrea r.</i>	nd	8,98	nd	6,64	1,00	3,95
La Restinga	2	<i>Crassostrea r.</i>	nd	9,32	nd	6,57	0,92	4,13
La Restinga	3	<i>Crassostrea r.</i>	nd	9,06	0,04	6,80	0,95	3,85
La Restinga	4	<i>Crassostrea r.</i>	0,05	9,34	0,07	7,06	0,92	3,94
La Restinga	5	<i>Crassostrea r.</i>	nd	8,89	nd	6,56	0,91	4,04
La Restinga	6	<i>Crassostrea r.</i>	nd	8,86	nd	6,60	0,85	3,65
La Restinga	7	<i>Crassostrea r.</i>	nd	8,56	nd	6,58	0,97	3,86
La Restinga	8	<i>Crassostrea r.</i>	nd	8,93	nd	6,59	1,00	3,93
Las Marites	1	<i>Crassostrea r.</i>	ne	ne	ne	ne	ne	Ne
Las Marites	2	<i>Crassostrea r.</i>	ne	ne	ne	ne	ne	Ne

### Apéndice 3. Curvas de Calibración

Las Marites	5	<i>Crassostrea r.</i>	nd	8,99	nd	6,62	0,85	3,95
-------------	---	-----------------------	----	------	----	------	------	------

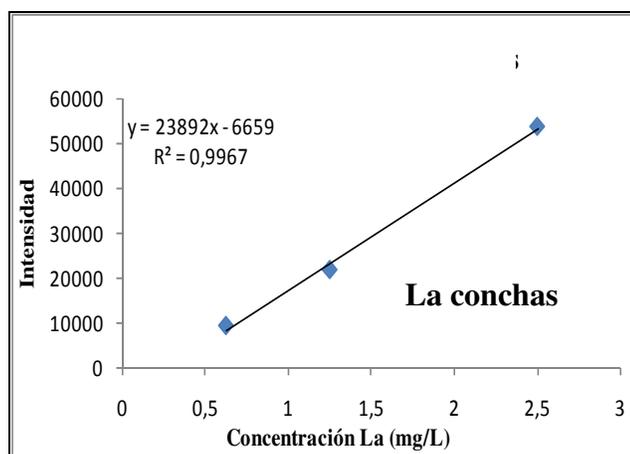
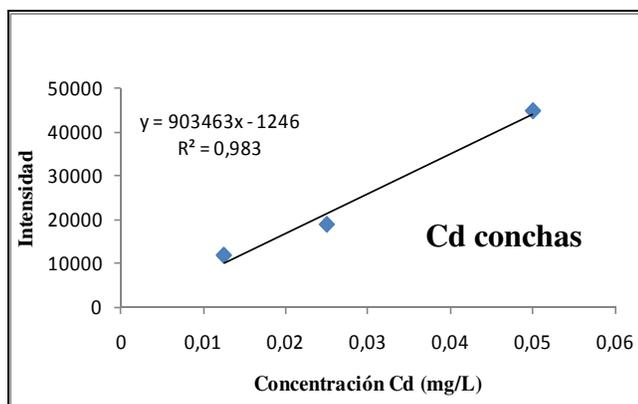
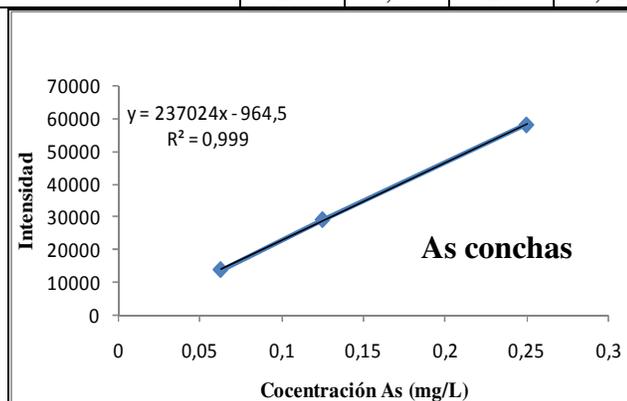
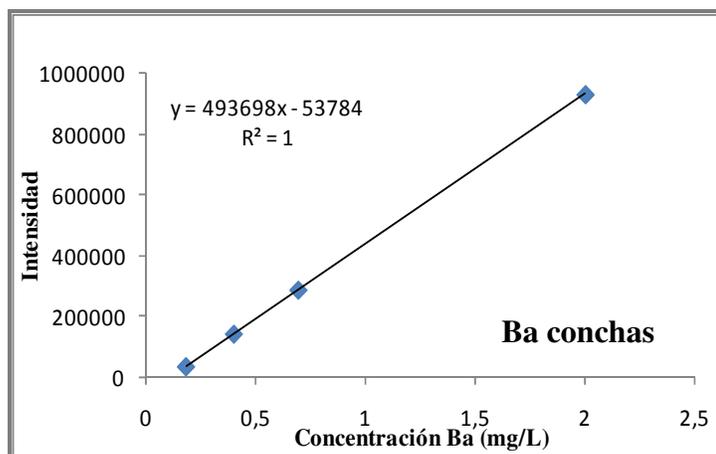
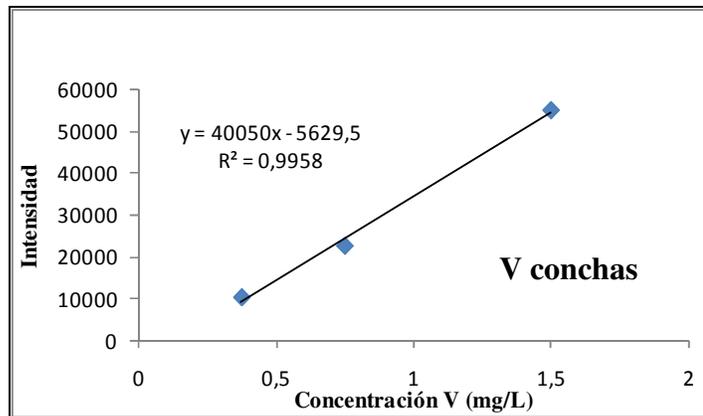
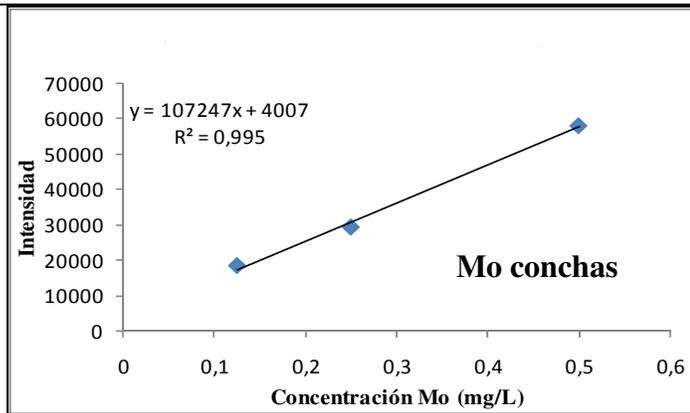
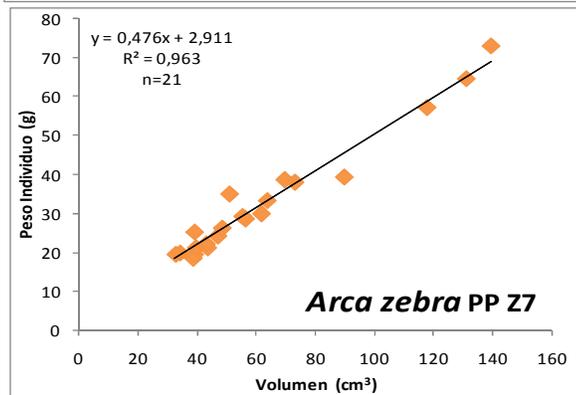
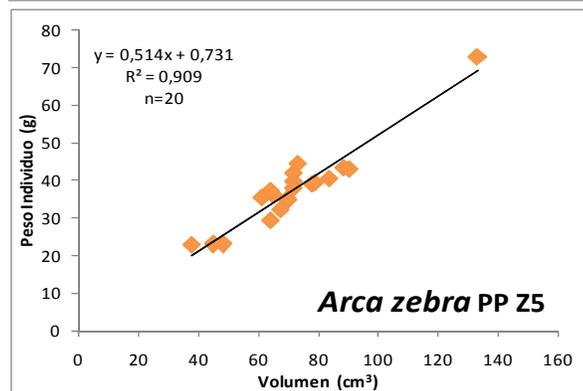
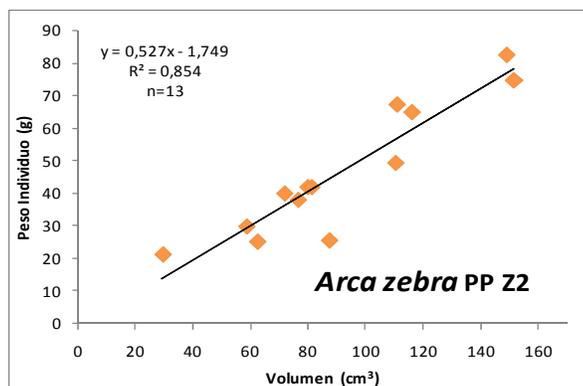
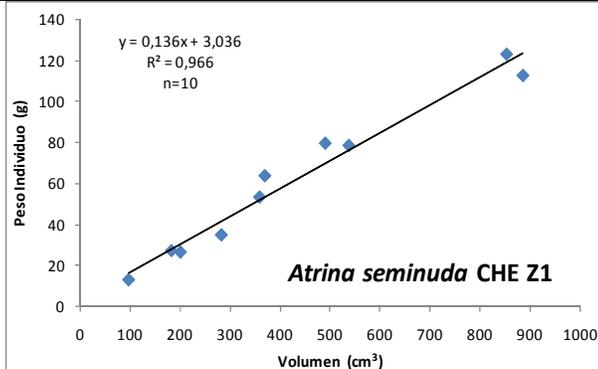


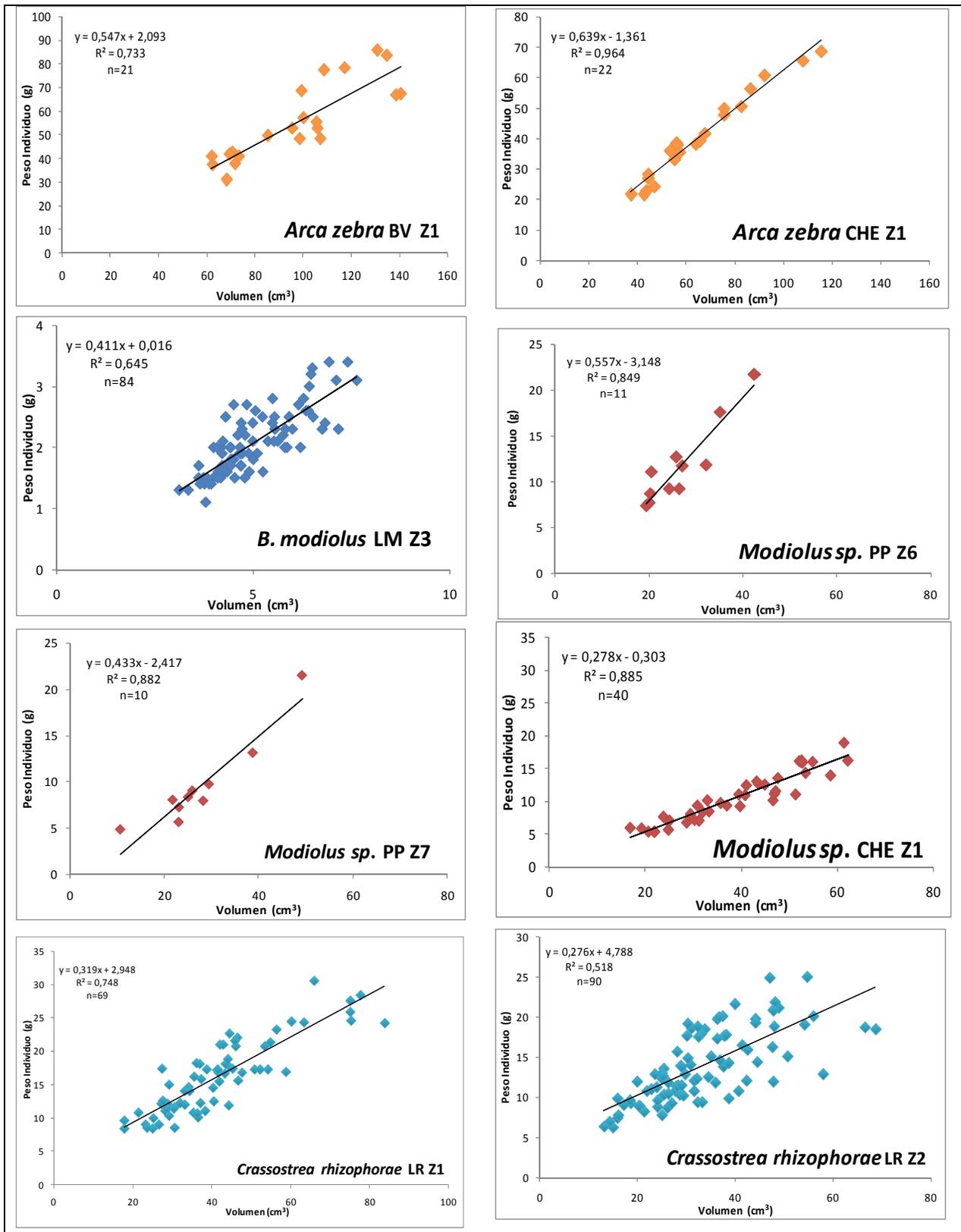
Figura A.3.1. Calibración de As, Cd y La para conchas de bivalvos



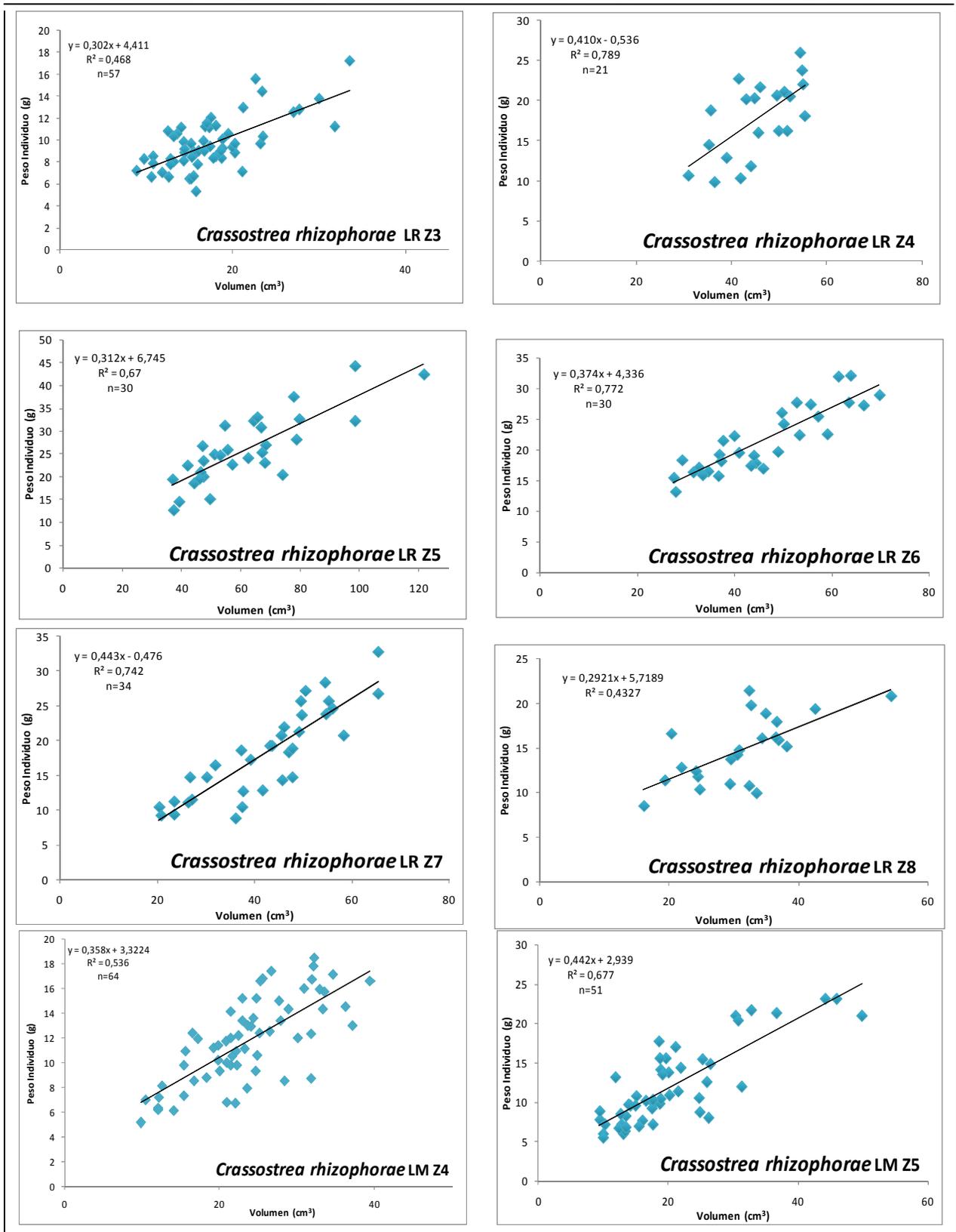
**Figura A.3.2. Calibración de Mo, Ba, V para conchas de bivalvos**

## Apéndice 4. Relación peso-volumen por muestra





**Figura A.4.2. Relación peso-volumen para especies *Arca zebra* de Bella Vista y Coche; *B.modiolus* de Las Marites; *Modiolus sp.* de Coche y Punta Piedras y *C. rhizophorae* de La Restinga**



**Figura A.4.3. Relación peso-volumen para especies *Crassostrea rhizophorae* de La Restinga y Las Marites**

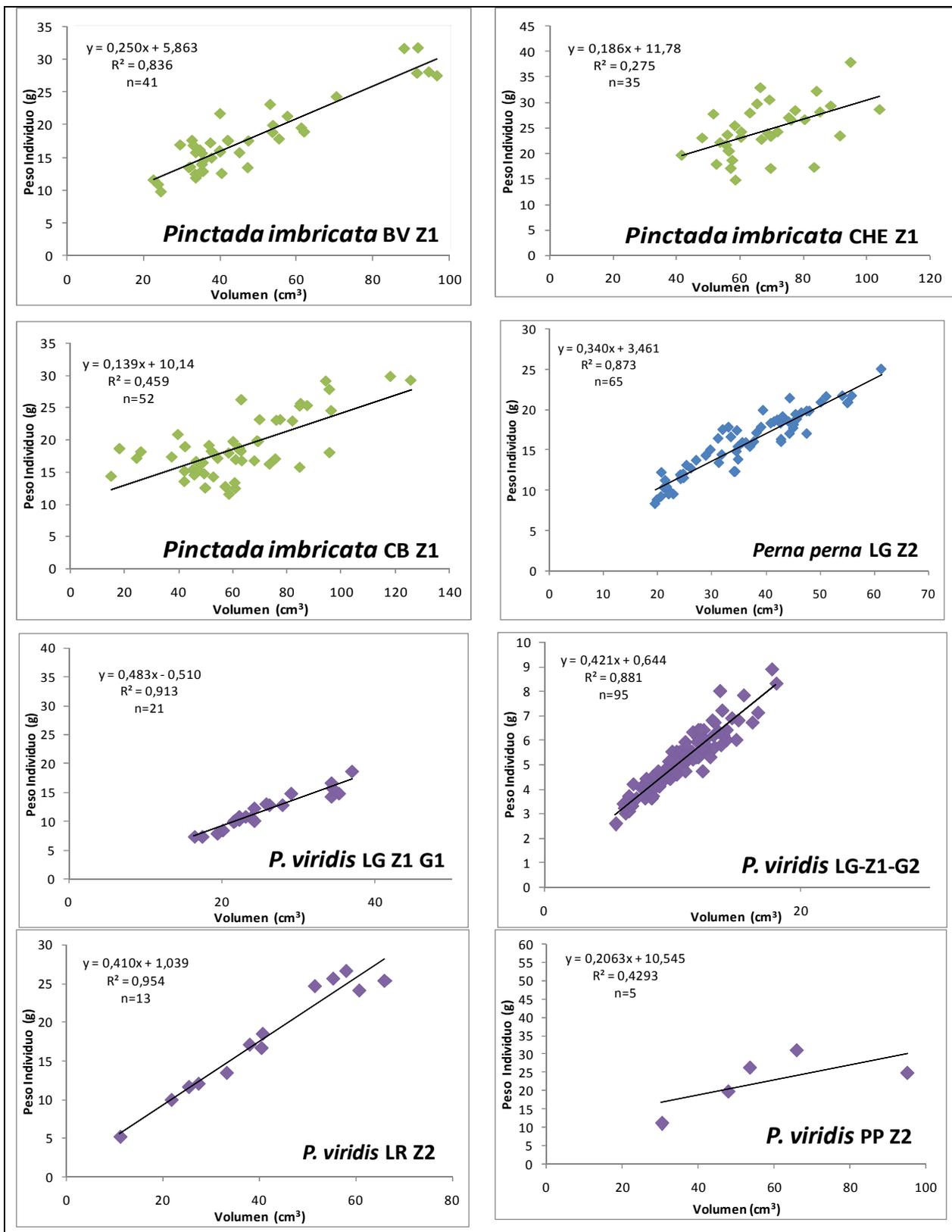


Figura A.4.4. Relación peso-volumen para especies *P. imbricata* de Bella Vista, Coche y Cubagua; *P. perna* de La Galera; *P. viridis* de La Galera, La Restinga y Punta Piedras

