

# Análisis de metales en aguas y sedimentos del Parque Nacional Morrocoy aplicando métodos estadísticos multivariantes

*Yaxcelys Caldera<sup>1\*</sup>, Edixon Gutiérrez<sup>2</sup> y Daniel Polanco<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Laboratorio de Investigaciones Ambientales del Núcleo Costa Oriental del Lago (LIANCOL).  
<sup>2</sup>Centro de Investigaciones del Agua (CIA). <sup>3</sup>Postgrado de Ingeniería en Ciencias Ambientales.  
Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia (LUZ). Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 19-01-05 Aceptado: 30-11-05

## Resumen

El Parque Nacional Morrocoy (PNM) está ubicado en el Estado Falcón, Venezuela; comprende áreas marinas, insulares y continentales. Los espectaculares paisajes costeros hacen del PNM uno de los principales destinos turísticos del país. En este estudio se utilizó el análisis estadístico multivariado para evaluar la concentración de los metales pesados As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y V en aguas y sedimentos del PNM. Las muestras fueron colectadas en diecisiete estaciones, catorce en el PNM y tres en sus ríos afluentes: desembocaduras de los ríos Aroa, Tocuyo y Yaracuy, respectivamente. Se programaron dos campañas de muestreo, la primera se realizó en el mes de noviembre (período de lluvia) y la segunda en los meses de Enero y Febrero (período de sequía). Las concentraciones de los metales pesados se determinaron por espectrometría de absorción atómica. Se evaluó la variabilidad en las concentraciones de los metales y se utilizó la técnica del análisis de conglomerados con el fin de obtener los grupos de estaciones. Los resultados demostraron que los metales Cu, Cr, Ni, Pb y V, presentaron variabilidad y más altas concentraciones en aguas y sedimentos del PNM y sus ríos afluentes. Las desembocaduras de los ríos conformaron grupos diferentes al resto de las estaciones, para muestras de agua. Las concentraciones de los metales Ni, Pb, V, Hg, As y Cd en sedimentos no sobrepasaron los valores considerados como riesgo para ambientes marinos y estuarios.

**Palabras clave:** Análisis de conglomerados; análisis estadístico multivariante; metales pesados; Parque Nacional Morrocoy; sedimentos.

## Analysis of metals in waters and sediments of Morrocoy National Park using multivariate statistical methods

### Abstract

The Morrocoy National Park (MNP) is located in the Falcon state, Venezuela and encompass continental, insular and marine areas. The spectacular coastal landscapes make of the MNP one of the main tourist destinations of the country. In this study the multivariate statistical analysis was used to evaluate the concentration of the metals heavy As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and V in waters and sediments of the MNP. The samples were collected in seventeen stations, fourteen in the MNP and three in their flowing rivers: outlets of the rivers Aroa, Tocuyo and Yaracuy, respec-

\* Autor para la correspondencia. Fax: 0261-7597181. E-mail: yaxcelys@hotmail.com

tively. Two sampling campaigns were programmed, the first was carried out in the month of November (rain period) and the second in the months of January and February (dry period). The concentrations of the heavy metals were determined by atomic absorption spectrometry. The metal concentration variability was evaluated and the technique of the cluster analysis was employed in order to determine groups of stations. The results demonstrated that the metals Cu, Cr, Ni, Pb and V, presented variability and higher concentrations in waters and sediments of the MNP and their flowing rivers. The outlets of the rivers conformed groups different with respect another stations, in samples of waters. The concentrations of the metals Ni, Pb, V, Hg, As, Cd in sediments were under the values considered as risk for marines environment and estuaries.

**Key words:** Clusters analysis; heavy metals; Morrocoy National Park; multivariate statistical analysis; sediments.

### Introducción

El destino y ecotoxicología de los metales pesados en sistemas acuáticos dependen de varios aspectos fisicoquímicos y biológicos (1). La topografía, hidrología, biología y geología de las cuencas, así como los niveles de precipitación y el clima de la región determinan el amplio rango de condiciones químicas del agua. Además, la actividad humana puede agregar considerable cantidad de compuestos contaminantes que influirán en los sistemas acuáticos existentes (2). Sin embargo, uno de los principales procesos que controla la toxicidad de los metales es la afinidad y preferencia por los sólidos o la fase acuosa, cuando esta competencia favorece la fase acuosa la movilidad del metal y su potencial tóxico incrementa en las aguas receptoras (3). En otros casos la movilidad de los metales puede ser resultado de procesos naturales y de las actividades del hombre, llegando éstos a enriquecer los sedimentos marinos (4). También es importante considerar que las partículas suspendidas con contaminantes asociados pueden sedimentar a lo largo de los cursos de agua y convertirse en parte de los sedimentos, frecuentemente a algunos kilómetros de la fuentes químicas (5). En los últimos años ha existido gran inquietud sobre el comportamiento de los metales pesados en los ambientes acuáticos, debido a su potencial peligro sobre una gran variedad de flora y fauna, así como también sobre los humano (6),

ya que estos metales, a diferencia de otros compuestos tóxicos, no son biodegradables y pueden acumularse en los tejidos vivos y concentrarse en la cadena alimenticia (7).

La presencia de áreas naturales de excepcional belleza para el disfrute de presentes y futuras generaciones fue el principio filosófico que guió la creación de los parques nacionales alrededor del mundo. En Venezuela el Sistema de Parques Nacionales preserva el patrimonio natural, histórico y sociocultural del país, contando hoy con 43 Parques Nacionales (8). Dentro de estos parques se encuentra El Parque Nacional Morrocoy (PNM), ubicado en la región centro-norte de Venezuela en el estado Falcón, enclavado en torno al Golfo Triste. El PNM posee una superficie de 32.090 hectáreas de paisajes continentales, insulares y marítimos. Su superficie se extiende en la franja costera donde se asientan las poblaciones de Chichiriviche y Tucacas, un conjunto interno de manglares y lagunas costeras con abundante flora y fauna marina que habita en los manglares y un grupo de cayos y restos de moluscos. Convirtiéndose el PNM en un atractivo turístico y una zona de recreación de importancia relevante en Venezuela. Debido a la importancia del PNM el objetivo de esta investigación fue determinar las concentraciones de los metales pesados As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y V en sus aguas y sedimentos, así como en sus ríos afluentes (desembocaduras de los ríos Aroa, Tocuyo y

Yaracuy). Se pretende también clasificar y caracterizar las estaciones en grupos relativamente homogéneos, según el contenido de metales presentes, para lo cual se utilizó el análisis multivariado aplicando la técnica de conglomerados (*clusters*).

La técnica de conglomerados permite obtener información rápida y eficiente sobre la similaridad entre muestras a través de la visualización gráfica y reducir la información (9). Esta técnica ha sido utilizada frecuentemente en diversos campos, como la: agronomía (10), bioquímica (11), veterinaria (12), economía, calidad ambiental (13), alimentación (9), geografía (14) y contaminación de sedimentos y suelos (15). Mediante el análisis de conglomerados se agrupan objetos o personas lo más homogéneas posibles, al comparar los elementos que conforman un grupo, y los más heterogéneos posibles, al confrontar un elemento de un grupo con otro (16). El resultado es un dendograma que contiene la agrupación jerárquica (17). El dendograma es similar a un árbol acostado donde cada ramificación indica un nuevo grupo. Los pasos de agrupamiento se muestran como líneas verticales que separan a un conglomerado de otro. La distancia a la que se combinan los conglomerados se indica por líneas verticales en la escala horizontal, a mayor distancia menor similitud (18).

## **Materiales y Métodos**

### **Área de estudio**

El Parque Nacional Morrocoy (PNM) se encuentra en la región costera centro-norte de Venezuela, en el área geográfica conocida como Golfo Triste, entre las poblaciones de Chichiriviche y Tucacas en el estado Falcón (Figura 1). El PNM, declarado Parque Nacional en 1974, ocupa 32.090 hectáreas y comprende una zona costera y un área mar adentro dotada de islas, islotes y cayos. Sus espectaculares paisajes costeros hacen del mismo uno de los principales destinos turísticos del país.

El PNM se caracteriza por clima de sabana con influencia de las épocas de lluvia o sequía. La temperatura varía de 27 a 32°C. La salinidad varía de 30 a 38%. La precipitación anual es de 1213 mm y varía según la época. La humedad es alta de 83-90% con los valores mayores registrados entre Mayo y Agosto. La velocidad del viento varía entre 1,5 y 2,5 m/s y predomina la dirección NE-NO durante casi todo el año. El fondo consiste de sedimentos de arena fina (80-100%), arena fangosa (80-100%), fango arenoso (20-50%) y fango (0-20%).

En este estudio también se consideraron los ríos que aportan caudal a la zona de estudio: desembocaduras de los ríos Aroa, Tocuyo y Yaracuy.

### **Muestreo**

Se ubicaron catorce estaciones de muestreo en el PNM y tres estaciones en las desembocaduras de los ríos Aroa, Tocuyo y Yaracuy. La Tabla 1 presenta la información de las estaciones de muestreo.

Se realizaron dos campañas de muestreo. La primera se realizó en Noviembre de 1995 y la segunda de Enero a Febrero de 1996. En cada campaña se colectaron tres muestras de agua y sedimentos en cada estación de muestreo. Según información aportada por la Dirección de Hidrología y Meteorología del Ministerio de Ambiente del Estado Falcón, durante la primera campaña de muestreo se registró una precipitación acumulada de 34,5 mm, correspondiendo la época a lluvia. La precipitación durante la segunda campaña sólo alcanzó a 2 mm, indicando época de sequía.

Las muestras de aguas se colectaron en envases plásticos de un galón de capacidad, a 1 m de profundidad. Las muestras de sedimentos se tomaron del fondo del mar, en un muestreador de núcleos de 5 cm de diámetro interno y 15 cm de longitud. Las muestras de aguas y sedimentos fueron congeladas y trasladadas al laboratorio para su posterior análisis.



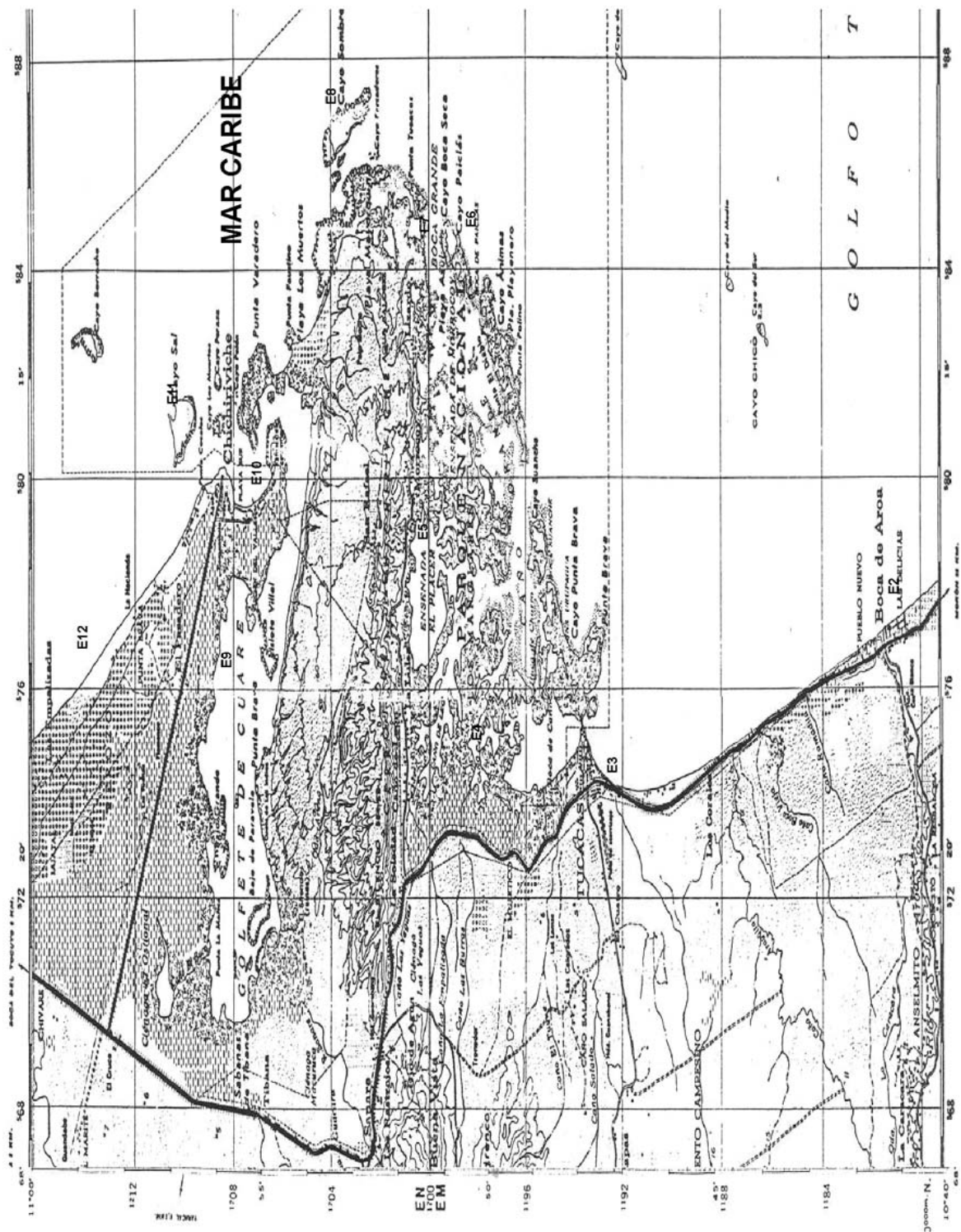


Figura 1. Ubicación de las estaciones de muestreo en el Parque Nacional Morrocoy, estado Falcón, Venezuela.

Tabla 1  
Información sobre las estaciones de muestreo en el PNM

Estación	Denominación	Localización	Características
E1	Boca de Yaracuy	Municipio Silva 10° 36' 10" LN; 68° 15' 00" LO	Playa arenosa de fuerte y constante oleaje. Fuertes corrientes resacas.
E2	Boca de Aroa	Municipio Silva 10° 42' 40" LN; 68° 18' 10" LO	Playa arenosa de fuerte y constante oleaje. Fuertes corrientes resacas.
E3	Ensenada de Tucacas	Municipio Silva 10° 48' 00" LN; 68° 19' 00" LO	Laguna costera, poco profunda, de fondo fangoso. Influencia de agua dulce, agua de mar y fuerte tráfico marino.
E4	Caño Capuchinos	Municipio Silva 10° 50' 10" LN; 68° 19' 15" LO	Canal interno de fondo fangoso. Presencia de manglares.
E5	Ensenada Las Luisas	Municipio Silva 10° 51' 40" LN; 68° 16' 45" LO	Ensenada delimitada por bosques de manglares y praderas. Cercana a una estación de expendido de gasolina.
E6	Paiclás	Municipio Silva 10° 49' 20" LN; 68° 15' 50" LO	Playa coralina de baja energía. Influencia turística y del mar.
E7	Boca Grande	Municipio Silva 10° 51' 00" LN; 68° 14' 00" LO	Playa asociada con comunidades de arrecifes coralinos.
E8	Cayo Sombrero	Municipio Silva 10° 53' 00" LN; 68° 12' 40" LO	Playa coralina. Principal atractivo turístico de la zona.
E9	Golfete de Cuare	Municipio Iturriza 10° 55' 30" LN; 68° 17' 30" LO	Golfete delimitado por comunidades de manglares, de poca profundidad y fondo fangoso. Cercano a la zona de descarga de aguas residuales de Chichiriviche.
E10	Playa Sur	Municipio Iturriza 10° 55' 20" LN; 68° 16' 00" LO	Playa de fondo fangoso y de gran profundidad. Influencia de gran tráfico de barcos hacia el puerto de una industria de cemento.
E11	Cayo Sal	Municipio Iturriza 10° 56' 45" LN; 68° 15' 50" LO	Playa coralina. Punto de mayor afluencia turística en el sector norte del PNM.
E12	Playa Norte	Municipio Iturriza 10° 00' 00" LN; 68° 18' 50" LO	Playa arenosa de fuerte y constante oleaje. Fuertes corrientes resacas.
E13	Boca del Tocuyo	Municipio San Juan de los Cayos 11° 04' 00" LN; 68° 20' 30" LO	Playa arenosa de fuerte y constante oleaje. Fuertes corrientes resacas.
E14	Punta de Piragua	Municipio San Juan de los Cayos 11° 10' 00" LN; 68° 22' 40" LO	Playa arenosa de baja energía. Influencia directa de las descargas del río Tocuyo.
E15	Desembocadura del río Aroa	Municipio Silva 10° 41' 4,9" LN; 68° 18' 0,1" LO	Desembocadura de río. Características propias de un río, con influencia de aguas residuales.
E16	Desembocadura Tocuyo	Municipio San Juan de los Cayos 11° 03' 18,5" LN; 68° 20' 53,8" LO	Desembocadura de río. Características propias de un río, con influencia de aguas residuales.
E17	Desembocadura del río Yaracuy	Municipio Silva 10° 34' 59,9" LN; 68° 14' 31,8" LO	Desembocadura de río. Características propias de un río, con influencia de aguas residuales.

### Método de análisis de las muestras

Para el análisis de los metales As, Cd, Cu, Ni, Pb y V, las muestras de agua se filtraron y se agregó ácido nítrico para su conservación. Las muestras de sedimento fueron homogeneizadas, secadas, pulverizadas, tamizadas y posteriormente sometidas a digestión abierta, luego se almacenaron.

Las muestras húmedas de sedimentos para los metales As y Hg fueron homogeneizadas y sometidas a digestión cerrada con solución digestora de  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  (6:1).

Los metales pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y V se determinaron por espectrometría de absorción atómica en un Varian Spectraa 20-plus con horno de grafito Varian GTA-96, en combinación con métodos de modificadores de matriz ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  al 2% para el Cd,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  al 10% para el Cr, Cu, Ni y Pb y  $\text{NHO}_3$  al 10% para el V) y adición de estándar, con la finalidad de minimizar las interferencias y los efectos de la matriz. Mientras que el Hg se determinó utilizando accesorios de generación de vapor VGA-76, con solución de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) al 0,3% en solución de hidróxido de sodio al 0,5% como agente reductor y ácido clorhídrico 5M. Para la determinación del As se empleó la espectrometría de absorción atómica por generación de hidruro, utilizando como agente reductor el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) al 0,3%, y llama de aire-acetileno. Para la determinación de la concentración de los metales se emplearon condiciones óptimas descritas en la Tabla 2. Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico de alta pureza y se trabajó en todos los casos con agua desmineralizada y desionizada. Todas las muestras (3 en cada estación de muestreo) se analizaron por triplicado y se reportó el promedio más la desviación estándar.

### Análisis estadístico

El tratamiento estadístico de las muestras se realizó utilizando el programa de computación SPSS 10.0 para windows. Se aplicó la técnica del análisis de conglomerados

(clusters) para evaluar las posibilidades de clasificación y el número de grupos a formar por las estaciones del PNM. El análisis de conglomerados es el nombre genérico utilizado para identificar una gran variedad de procedimientos usados para establecer una clasificación. Estos métodos parten de un conjunto de datos con información relevante a cerca de un conjunto de casos (en este estudio estaciones) e intentan reorganizarlos en grupos homogéneos en base a esa información.

Para clasificar las diecisiete estaciones se definieron previamente las variables. Estas variables se refieren a la concentración los metales As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y V, para los dos periodos evaluados (lluvia y sequía) en aguas y sedimentos del PNM.

Para el estudio de las similitudes o proximidades entre las distintas estaciones se utilizó la distancia Euclídea. Debido a que el punto en el sentido geométrico no diverge de los atributos de cada estación, porque se aceptó que ambos están contenidos en un sólo concepto (14).

El método jerárquico de clasificación comienza de manera que cada caso forma un grupo, en el primer paso la distancia entre caso viene dada por la distancia Euclídea, pero más adelante para unir los conglomerados hay que especificar el método de agrupación a utilizar (17). Dentro de los métodos de agrupamiento se encuentran los denominados métodos de enlace (*linkage methods*), adecuados para agrupar regiones y variables. Los criterios más conocidos son: el vecino más cercano o mínima distancia (*single linkage*), el vecino más alejado o máxima distancia (*complete linkage*) y el de la distancia media (*average linkage*) (14). En este trabajo se empleó el criterio del vecino más alejado para determinar la cantidad de conglomerados. Este criterio supone que cuando dos elementos se unen, el grado de parecido de ese grupo a un tercer elemento va a estar dado por la máxima de las distancias (16).

Tabla 2  
Condiciones de operación óptimas y recomendadas por el fabricante de los equipos para la determinación de la concentración de los metales

Metal	Longitud de onda (nm)	SLIT (mm)	Tipo de llama	Presión de flujo de gas (psi)	Modificador de matriz	Temperatura de calcinado (°C)	Temperatura de atomizado (°C)	Tiempo de corrida (seg)
Cd	228,8	0,5	Aire-acetileno	40-15	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 2%	450	1850	218
Cr	357,9	0,2	Aire-acetileno	40-15	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 10%	1250	2250	172
Cu	324,8	0,5	Aire-acetileno	40-15	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 10%	1050	2350	172
Ni	232,0	0,2	Aire-acetileno	40-15	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 10%	1050	2450	172
Pb	217,0	1,0	Aire-acetileno	40-15	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 10%	550	2050	172
V	318,5	0,2	Óxido nitroso acetileno	40-50	HNO <sub>3</sub> , 10%	1550	2750	67
Hg	253,3	0,5	Nitrógeno	50	-	-	-	-
As	193,7	0,5	Aire-acetileno	40-15	-	-	-	-



Para el análisis de los resultados se siguió el siguiente procedimiento. Se inició revisando el comportamiento de las variables estudiadas mediante cajas de ploteo. Luego se realizó el gráfico de ploteo (dispersión) y finalmente se aplicó la técnica de conglomerados de casos, considerando todas las variables.

## Resultados y Discusión

La variabilidad de los metales en las diecisiete estaciones de muestreo en aguas y sedimentos del PNM, para las dos campañas de muestreo (lluvia y sequía) se revisó mediante cajas de ploteo, utilizadas frecuentemente para el análisis y presentación de las características más importantes en un conjunto de variables como: localización, dispersión, simetría y observaciones atípicas (18). En la Figura 2 se observa que los metales Cr, Cu, Ni, Pb y V presentaron las concentraciones más elevadas y la mayor variabilidad tanto en aguas como en sedimentos del PNM, durante el periodo de lluvia y de sequía. Tomando como referencia la mediana, para los sedimentos del PNM durante las dos campañas de muestreo, el orden de los metales fue  $V > Cr > Ni > Pb > Cu$ . Para las muestras de agua la variabilidad se mantuvo para estos metales, sin embargo no presentaron un comportamiento regular durante las dos campañas. Se puede apreciar la presencia de valores atípicos tanto en aguas como en sedimentos del PNM, durante las dos campañas de muestreo, así como algunos valores extremos. Estos valores corresponden a estaciones que presentaron comportamiento diferente al resto con respecto a la concentración de un metal, como se destacan las estaciones E3, E4, E10, E15, E16 y E17. Los valores atípicos pueden ser causados por errores de mediciones o por heterogeneidad intrínseca de los elementos observados, las consecuencias de una sola observación atípica pueden ser graves, distorsionar las medias y desviaciones típicas de las variables y destruir las re-

laciones existentes entre ellas, aun cuando estas observaciones correspondan a una heterogeneidad real (18).

En la Tabla 3 se presenta el rango de fluctuaciones en las concentraciones de los metales en aguas y sedimentos del PNM. Las concentraciones de los metales en aguas del PNM sobrepasan los límites correspondientes, según Decreto 883 de la Gaceta Oficial de la Republica de Venezuela de fecha 18/12/95, correspondientes aguas del Tipo 3 (Aguas marinas o de medios costeros destinados a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo) y del tipo 4 (Aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia), para las cuales las concentraciones de los metales no deben ser detectables por las técnicas empleadas. También sobrepasan los límites establecidos para descargas al medio marino costero, cuyas concentraciones (mg/L) para estos metales son: As: 0,5; Cd: 0,2; Cu: 1,0; Cr: 2,0; Hg: 0,01; Ni: 2,0 y Pb: 0,5. Otros investigadores reportan que la concentración de vanadio en aguas marinas viene dada por 0,0015 mg/L (19).

Las concentraciones de los metales Cr y Cu en sedimentos del PNM sobrepasaron los valores de comparación de riesgo relativo para sedimentos de ambientes marinos y estuarios (ER-L Environmental Response-Low) reportados en 1990 por NOAA (20), cuyas concentraciones (mg/kg) son: Cr: 8 y Cu: 7. Mientras que las concentraciones de los metales Cd, Ni y Pb, estuvieron por debajo las concentraciones para las cuales se podría obtener respuesta negativa; Cd: 5; Ni: 30 y Pb: 35 (mg/kg). La contaminación de ecosistemas acuáticos es generalmente reflejada más por las altas concentraciones de metales pesados en sedimentos que en aguas (21), sin embargo la legislación Venezolana vigente no establece valores límites de concentración de metales pesados en sedimentos para su disposición abierta en aguas costeras y marinas, por lo que existe un vacío legal (22).



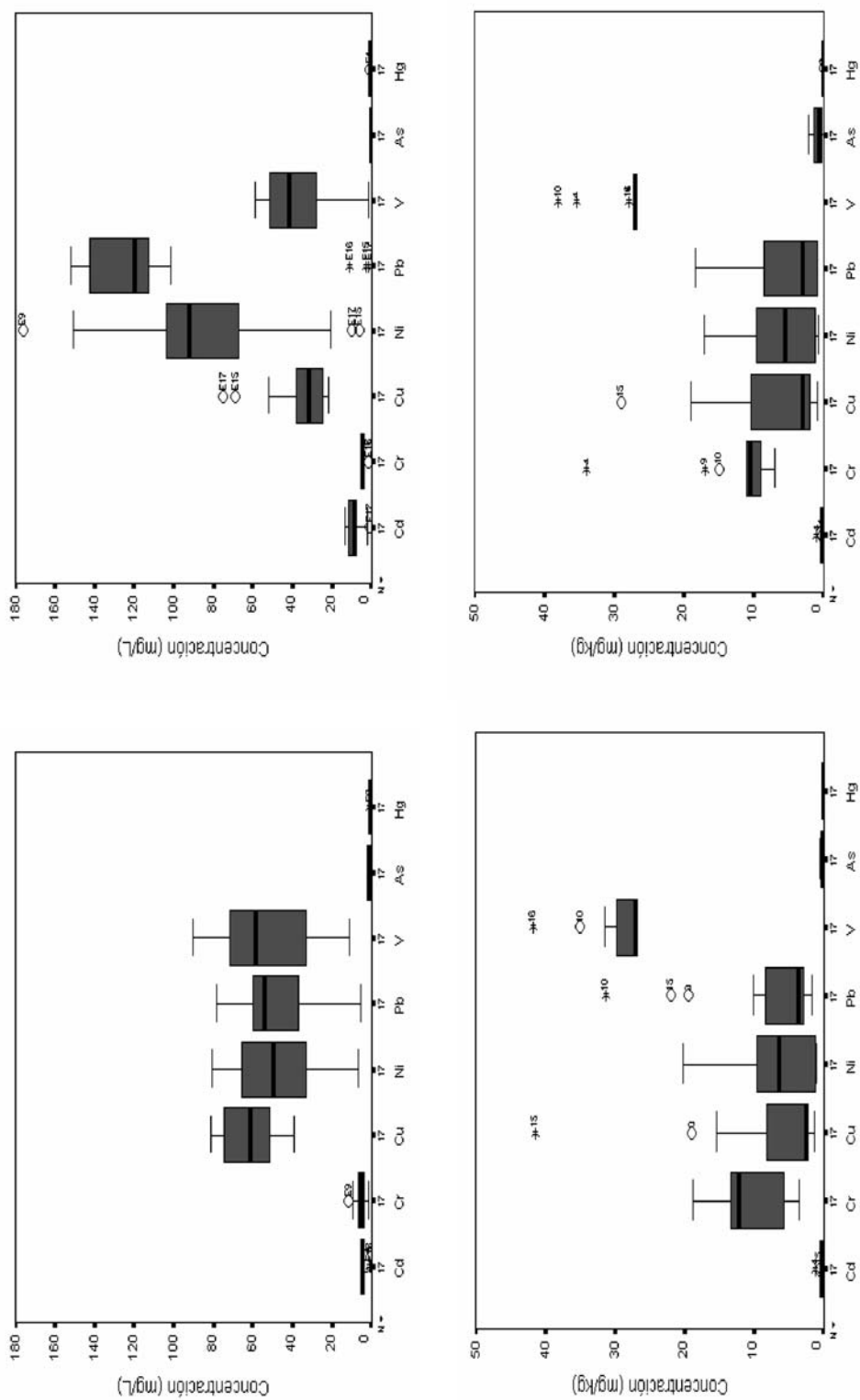


Figura 2. Cajas de ploteo para las concentraciones de metales en aguas (mg/L) y en sedimentos (mg/kg) del PNM (a) aguas período de lluvia, (b) aguas período de sequía, (c) sedimentos período de lluvia y (d) sedimentos período de sequía.

Tabla 3  
Rango de concentraciones de los metales en aguas y sedimentos del PNM

Metal	Agua (mg/L)		Sedimentos (mg/kg)	
	Sequía	Lluvia	Sequía	Lluvia
Cd	0,75-5,50	0,85-13,50	0,20-1,25	0,20-1,05
Cr	1,50-11,60	1,50-5,30	3,65-18,85	7,00-39,90
Cu	39,50-81,35	21,80-68,75	1,40-41,45	1,00-29,00
Ni	6,95-80,70	6,35-176,20	1,05-20,20	0,75-17,20
Pb	5,60-76,25	1,45-151,80	1,75-31,35	1,00-18,45
V	11,30-90,40	1,90-58,80	27,00-41,75	27,00-37,95
As	0,60-2,30	0,40-0,73	0,04-0,63	0,017-2,257
Hg	0,60-1,10	0,60-1,00	0,002-0,048	0,003-0,073

La relación existente entre las variables (linealidad), así como la identificación de puntos atípicos en estas relaciones bivariables, se observó mediante el análisis de correlación (Figura 3). Las variables presentaron gran dispersión, principalmente las muestras de agua. Se observa que existe poca relación de dependencia entre las variables, sin tendencia a la linealidad. La menor dispersión la presentan las concentraciones de Hg con valores constantes (algunos atípicos) para las aguas del PNM, en las dos campañas de muestreo, indicando que la variación de las variables no afectó el comportamiento de su distribución, así como no afectó el de otras variables. La correlación al nivel 0,01 para  $n = 17$  mostró que no existe correlación significativa entre el Hg y el resto de los metales, en las aguas del PNM. La dispersión en las variables sirvió como base para la selección del método de agrupamiento con la técnica del vecino más alejado.

Los valores encontrados en este estudio son menores a los reportados por otros investigadores. Vigano y col. (5) evaluaron la concentración de los metales Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Pb en los sedimentos de diez (10) estaciones del río Po (Italia), durante el verano e invierno. Reportan concentraciones (mg/kg) en el rango de: Cd: 0,198-0,794; Cr:

148-414; Hg: 0,070-0,327; Pb: 14,3-63,8; Cu: 40-100 y Ni: 90-275. Observaron un incremento en la concentración del Pb en el invierno, mientras que para el resto de los metales la tendencia fue a disminuir. Encontraron mayor variación para las concentraciones de los metales Cd, Hg y Pb y las más altas concentraciones y riesgo significativo para Ni y Cr. Zhang y col. (6) evaluaron la concentración de metales en los sedimentos de siete (7) estaciones de un reservorio en Beijing, obteniendo concentraciones de metales (mg/kg) según la secuencia Pb>Cr>Cu>Ni>Cd, con rangos de Pb: 18,2-148,7; 25,7-70,8; Cu: 11,8-50,5 y Ni: 14,7-56,7. Indican que los metales Cr, Ni y Cu tienen origen geológico.

Los dendogramas que resultan en la clasificación jerárquica de las estaciones del PNM para aguas y sedimentos del PNM en base a las variables especificadas (metales), utilizando la distancia Euclídea y el criterio del vecino más alejado se presentan en la Figura 4. Debido a que las variables con mayor dispersión tendrán más impacto en el valor de similitud se optó por la estandarización de las variables para eliminar los sesgos (17).

Las estaciones conformaron cuatro grupos a una distancia de 9 para la primera

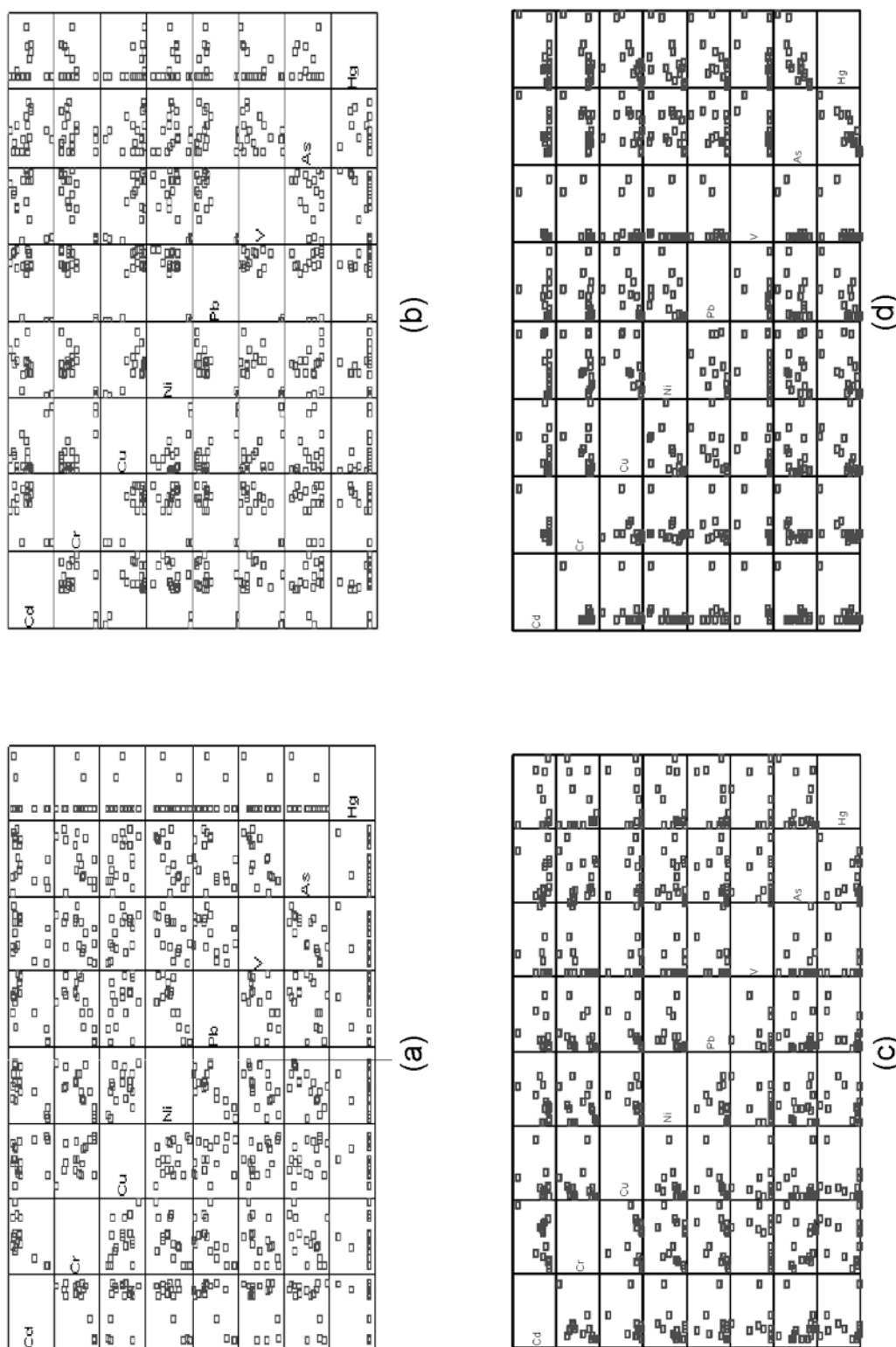


Figura 3. Diagramas de dispersión para las concentraciones de metales en aguas (mg/L) y en sedimentos (mg/kg) del PNM (a) aguas período de lluvia, (b) aguas período de sequía, (c) sedimentos período de lluvia y (d) sedimentos período de sequía.

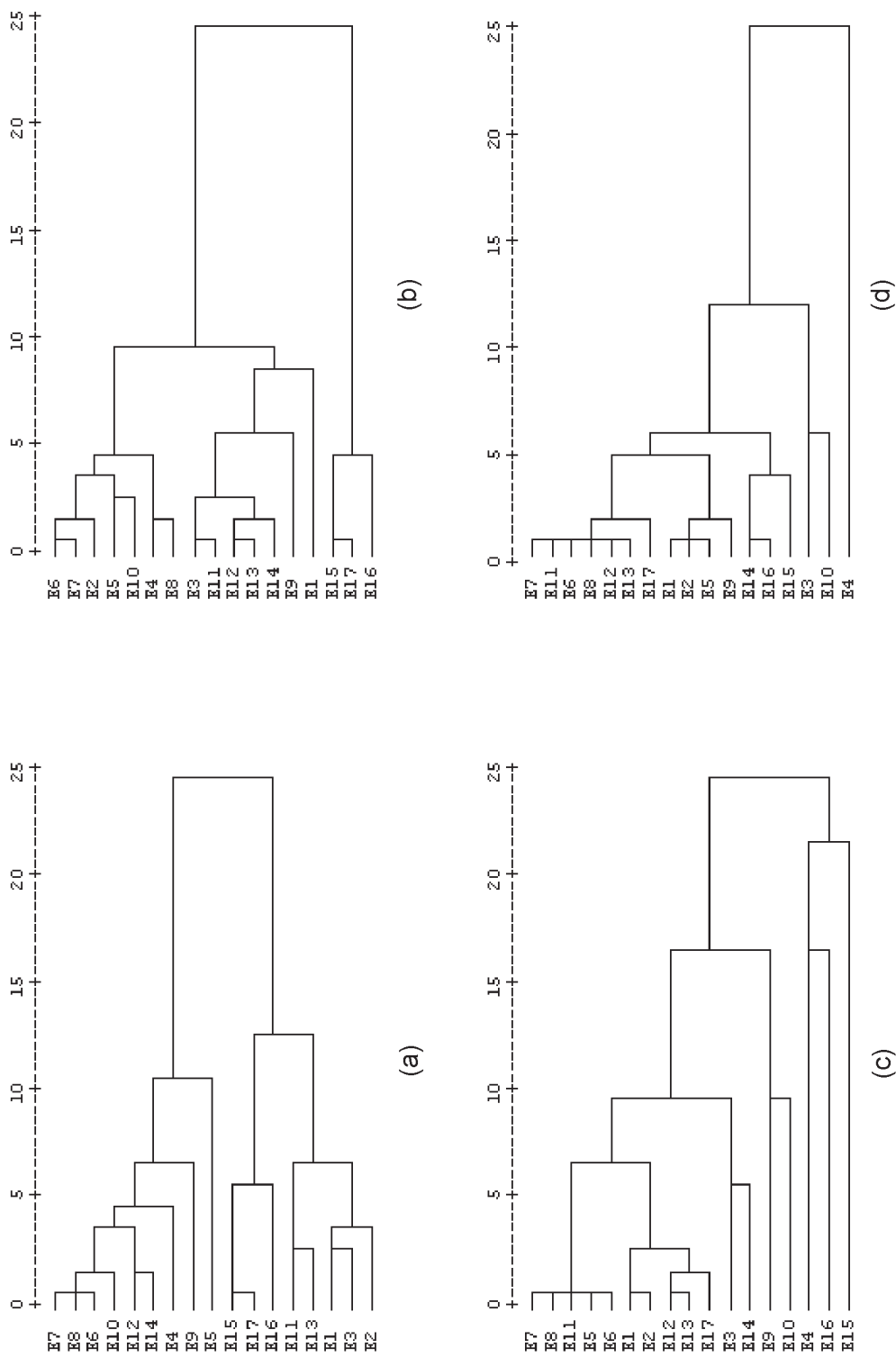


Figura 4. Dendogramas con la agrupación de las estaciones del PNM. (a) aguas periodo de lluvia, (b) aguas periodo de sequia, (c) sedimentos periodo de lluvia y (d) sedimentos periodo de sequia.



campana de muestreo (época de lluvia), en las aguas del PNM. El primer conglomerado estuvo integrado por las estaciones E7, E8, E6, E10, E12, E14, E4 y E9; el segundo por la estación E5, el tercero lo conformaron las desembocaduras de los ríos, estaciones E15, E17 y E16 y el cuarto por las estaciones E11, E13, E1, E3 y E2. Para la segunda campana (época de sequía) para la misma distancia se obtuvieron tres conglomerados: el primero agrupó las estaciones E6, E7, E2, E5, E10, E4 y E8; El segundo las estaciones E3, E11, E12, E13, E14, E9 y E1; y el tercero por las desembocaduras de los ríos estaciones E15, E17 y E16.

Se puede apreciar que las desembocaduras de los ríos presentan características diferentes al resto de las estaciones, lo que indica que su comportamiento fue similar en época de lluvia y de sequía, destacándose por presentar altas concentraciones de Cu y bajas concentraciones del resto de los metales evaluados (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb y V). También se observaron diferencias significativas de la estación E5 con respecto al resto de las estaciones durante el periodo de lluvia, presentando altas concentraciones de Ni, Pb, V y Hg. Las concentraciones elevadas de los metales podrían deberse a sus cercanías a una estación de expendido de gasolina, ya que las concentraciones de estos metales han sido asociadas con actividades de explotación y transporte de hidrocarburos (23).

Las estaciones E6, E7 y E8, así como las estaciones E4 y E10, formaron parte del mismo conglomerado en las dos campañas de muestreo. Las tres primeras son playas coralinas, y las dos restantes son playas de fondo fangoso. Las playas arenosas E1, E2 y E13 presentaron un comportamiento similar en época de lluvia, sin embargo la estación E2 fue diferente en época de sequía. La diferencia en la agrupación (similitud) de estas estaciones que corresponden a playas, podría estar influenciada por la actividad del hombre, algunas playas presentan gran afluencia de personas durante la época de sequía.

El comportamiento de las estaciones para la concentración de metales en los sedimentos del PNM fue más heterogéneo. Para la época de lluvia se obtuvieron siete grupos, considerando la misma distancia (9). El primer conglomerado lo conformaron las estaciones E7, E8, E11, E5, E6, E1, E2, E12, E13 y E17, el segundo las estaciones E3 y E14, el resto de las estaciones no conformaron conglomerados para la distancia seleccionada, comportándose individualmente (E9, E10, E4, E16 y E15). El comportamiento fue más homogéneo en época de sequía, el primer conglomerado unió las estaciones E7, E11, E6, E8, E12, E13, E17, E1, E2, E5, E9, E14, E16 y E15; el segundo agrupó las estaciones E3 y E10 y la estación E4 no se unió al resto de las estaciones conformando el conglomerado 3.

Se puede apreciar que las estaciones E6, E7, E8 y E11 se unieron a las menores distancias lo que indica gran similitud entre ellas, en las dos campañas de muestreo, coincidiendo su comportamiento con las aguas del PNM.

Las estaciones E12, E13 y E17 así como E1 y E2 presentaron el mismo comportamiento en las dos campañas de muestreo, estas estaciones son playas con excepción de la E17. En general las playas presentaron el mismo comportamiento en periodo de lluvia y de sequía en los sedimentos del PNM.

La estación E10 que corresponde a Playa Sur tiene características particulares como lo es la influencia de tráfico de barcos hacia el puerto de una industria de cemento, lo que podría modificar sus sedimentos. En esta estación se presentaron las más altas concentraciones de Pb y V, asociados estos metales a actividades con hidrocarburos.

La estación E4 mostró la mayor diferencia en los sedimentos del PNM principalmente durante la segunda campana de muestreo, quizás sus características de caño y la presencia de un fondo fangoso la hacen diferente al resto de las estaciones. Esta estación presentó las concentraciones

más elevadas de As, Cr y Cd durante el estudio; las concentraciones de Cr y Cd podrían relacionarse con alta influencia de descargas domésticas e industriales (24).

La presencia de estas concentraciones de metales en aguas y sedimentos del PNM podría tener diversas fuentes. Algunos investigadores indican que estas concentraciones se deben a procesos naturales, y otras a la acción del hombre, como las emisiones urbanas e industriales y la posterior deposición atmosférica que introducen al agua y por diversos mecanismos a los sedimentos cantidades considerables de Pb, Cd, Cu, Ni, Zn y As (25, 26). Makundi (28) determinó la concentración de los metales Cr, V, Co, Cu, Zn, As y Pb, en muestras de aguas y sedimentos del Lago Victoria (Africa). Encontró que las estaciones con menor actividad del hombre contenían los metales Co y Cu, mientras que las estaciones cercanas al centro de la ciudad contenían altas concentraciones de V, Cu, Zn y Pb. Las estaciones cercanas a las descargas industriales presentaron las más altas concentraciones de V, Cu, As, Pb y Zn, concluye que las descargas industriales y domésticas son las principales fuentes de contaminación de metales pesados en este Lago. Lopez-Sanchez y col. (29) reportan elevadas concentraciones de plomo en sedimentos marinos en la costa de Barcelona, atribuidos estos valores (91-1046 mg/kg) al volumen de tráfico en el área metropolitana de la ciudad. También encontraron altos niveles de contaminación producto de descargas industriales y de la influencia de ríos y de la costa. Obtuvo concentraciones (mg/kg) en el rango de Cd: 0,35-5,08; Cu: 47,0-392; Cr: 57,6-708 y Ni: 20,2-98,1.

Algunos investigadores indican que existe asociación de los metales Cu, V y Cd con la materia orgánica a través de diferentes mecanismos principalmente la formación de complejos, adsorción y precipitación (22, 30).

Las concentraciones de los metales en sedimentos del PNM resultaron menores a

los rangos encontrados en otras regiones marino costeras del mundo, afectadas por descargas de origen doméstico y/o industrial (23, 24, 26, 31). El efecto del periodo de lluvia y de sequía no originó cambios apreciables en la concentración de los metales, por lo que las estaciones presentaron un comportamiento bastante similar en este estudio. La presencia de estos metales en aguas y sedimentos del PNM podría estar influenciado por la descarga de aguas residuales, el paso de transporte lacustre y marino, influencia de las costas con actividad industrial y urbana. Mientras que la variabilidad en las concentraciones de estos metales en las diferentes estaciones podría deberse a mecanismos químicos, acumulación de compuestos a través del tiempo y a las características propias de cada estación.

## Conclusiones

Las concentraciones de los metales en aguas del PNM sobrepasan los límites establecidos según la normativa Venezolana. Mientras que las concentraciones de los metales Cr y Cu en sedimentos del PNM sobrepasaron los valores de comparación de riesgo relativo para sedimentos de ambientes marinos y estuarios. Sin embargo, resultaron menores a los rangos encontrados en otras regiones marino costeras del mundo, afectados por descargas de origen doméstico y/o industrial.

El efecto del periodo de lluvia y de sequía no originó cambios apreciables en la concentración de los metales, por lo que las estaciones presentaron un comportamiento bastante similar en este estudio.

Los metales Cr, Cu, Ni, Pb y V presentaron las concentraciones más elevadas y la mayor variabilidad tanto en aguas como en sedimentos del PNM, durante el periodo de lluvia y de sequía. Para los sedimentos del PNM durante las dos campañas de muestreo, el orden de los metales fue V>Cr>Ni>Pb>Cu.

Las desembocaduras de los ríos presentan características diferentes al resto de las estaciones en muestras de agua, lo que indica que su comportamiento fue similar en época de lluvia y de sequía, destacándose por presentar altas concentraciones de Cu y bajas concentraciones del resto de los metales evaluados (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb y V).

### Referencias Bibliográficas

1. LUOMA S. *Sci Total Environ* 28: 1-8, 1983.
2. GUNDERSEN P., STEINNES E. *Water Res* 37: 307-318, 2003.
3. KUNZ A., JARDIM W. *Water Res* 37(7): 2061-2068, 2000.
4. WINDOW H., SCHROPP S., CALDER F., RYAN J., SMITH R., BURNEY L., LEWIS F., RAWLINSON CH. *Environ Sci Technol* 23: 341-320, 1998.
5. VIGANO L., ARILLO A., BUFFAGNI a., CAMUSSO M., CIANNARELLA R., CROSA G., FALUGI C., GALASSI S., GUZZELLA L., LOPEZ A., MINGAZZINI M., PAGNOTTA R., PATROLECCO L., TARTARI G., VALSECHI S. *Water Res* 37: 501-518, 2003.
6. ZHANG S., WANG S., SHAN X. *J Environ Sci Health* 37(4): 465-478, 2002.
7. AN H., PARK Y., KIM D. *Water Res* 35(15): 3551-3556, 2001.
8. PELLEGRINI N. *Environ Edu Res* (8)(4) : 464-473, 2002.
9. MORGANO M., QUEIROZ S., FERREIRA M. *Braz J Food Technol* 2(1,2), 73-79, 1999.
10. ALFARO Y., SEGOVIA V. *Agronomía Tropical* 50(3): 413-433, 2000.
11. PARRA P., ORTIZ L. *Rev Fac Agron UCV* 24(2): 79-88, 1998.
12. SUÁREZ M., BARBA C., FORERO J., SERENO J., DIÉGUEZ E., DELGADO J. *Arch Zootec* 51: 249-252, 2002.
13. CANTU-MARTÍNEZ P., BADIÍ M., FLOREZ A., GOMEZ-GUZMAN L. *Rev Salud Pública y Nutrición* 1(4): 1-7, 2000.
14. APITZ A., ESCALONA M., TABORDA F. *Rev Fac Agron LUZ* 15: 608-620, 1998.
15. GÖTZ R., LAUER R. *Environ Sci Technol* 37(24) : 5559-5565, 2003.
16. DE LA GARZA J. *Análisis de la Información Mercadológica a través de la Estadística Multivariante*. Alambra Mexicana (México), pp. 69-87, 1995.
17. DÍAZ B., CRUCES E., MORRILLAS A. *Revista Astuarina de Economía*. 10: 1-15, 1997.
18. PEÑA D. *Análisis de datos Multivariantes*. Mc-GrawHill (España), 103-131, 220-243, 2002.
19. BRESLIN V., DUEDALL I. *Environ Sci Technol* 22: 1166-1170, 1988.
20. NOAA. *Technical Memorandum* NOS, OMA 52, 1990.
21. LINK P., ZUBENKO I. *Lakes & Reservoirs: Research and Management* 5: 11-21, 2000.
22. DE BAUTISTAS B.M., ROMERO M., TROCONE F., SEGOVIA S., PAREDES J. *Rev Tec Ing Uni Zulia* 22(1), 42-50, 1999.
23. O'CONNOR T., CANTILLO A. *Chemical Ecological* 7: 31-50, 1992.
24. KENNISH M. *Environmental Contamination and Toxicology* 155: 69-110, 2000.
25. birch l., hanselmann k., bachofen r. *Water Res* 30(3) 679-687, 1996.
26. VILLANUEVA S., BOTELLO A. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 8: 47-61, 1992.
27. MAKUNDI I. *J Environ Sci Health* 36(6): 909-921, 2001.
28. LOPÉZ-SANCHEZ J., SAMITIER R., RAURET G. *Water Res* 30(1), 153-159, 1996.
29. RATE A., ROBERTSON A., BORG A. *Water, Air and Soil Pollution* 124: 155-168, 2000.
30. FENG H., COCHRAN K., HIRSHBERG D. *Water Res* 36: 733-743, 2002.