



Influencia del río Manzanares en la biodisponibilidad de metales pesados (Co, Cr, Pb, Zn) en la zona costera frente a la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela

Ernesto Rodríguez¹, Daisy Romero², Gregorio Martínez³, Ivis Fermín³, William Senior³

- 1) Departamento de Ciencias, Unidad de Cursos Básicos, Universidad de Oriente, Núcleo de Anzoátegui, Venezuela.
- 2) Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Venezuela
- 3) Departamento de Oceanografía, Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente Núcleo de Sucre, Venezuela

(*) ernestojrm@yahoo.es

Recibido: 05/12/2011

Revisado: 22/02/2012

Aceptado: 23/02/2012

Resumen

Se estudiaron las concentraciones de metales pesados Co, Cr, Pb y Zn en la fracción biodisponible en sedimentos superficiales de la región marino-costera de la ciudad de Cumaná, Venezuela, durante los periodos de sequía y de lluvia, en 17 estaciones de muestreo distribuidas a lo largo de la costa. Se encontraron diferencias significativas entre los dos periodos de muestreo para cromo y plomo, los cuales registraron sus máximas concentraciones durante la temporada de lluvia. Para el resto de los metales estudiados se encontró un comportamiento similar en ambas épocas. Se observaron diferencias significativas para cromo y plomo, detectándose un mayor enriquecimiento de este último hacia la zona de alta influencia del río.

Palabras clave: disponibilidad; metales pesados; sedimentos; zona costera.

Abstract

The concentrations of heavy metals Co, Cr, Pb and Zn in the bioavailable fraction in surface sediments of marine-coastal region of the city of Cumana, Venezuela, were studied during periods of drought and rain, in 17 sampling stations located along the shoreline. Significant differences between the two periods of sampling were detected for chromium and lead concentrations, reaching the highest values during the rainy season. For the rest of the metals studied a similar behavior was found for both periods. Likewise, significant differences were observed for chromium and lead, showing a greater enrichment of the latter in the area of high river influence.

Keywords: availability; heavy metals; sediments, coastal zone.

Introducción

El impacto contaminante en los ecosistemas acuáticos debido a la introducción de materiales provenientes de las actividades humanas industriales, y el desarrollo urbanístico de centros poblados situados en áreas costeras, ha venido incrementándose en los últimos años. Las investigaciones oceanográficas y los estudios geoquímicos de las masas de agua y sedimentos marino-costeros han demostrado que estos ecosistemas son muy fértiles y albergan un gran potencial biológico cuando se comparan con los de mar abierto. Esto se debe a que son regiones de transición entre las zonas costeras de mares y océanos, las cuales están altamente influenciadas por la surgencia costera y las descargas de las escorrentías límnicas continentales^{1,2}.

Los sedimentos marinos son considerados el último reservorio de una gran cantidad de sustancias y elementos producidos de forma natural o por actividad antropogénica^{3,4}. Sin embargo, los sedimentos no constituyen un ambiente pasivo, ya que en él ocurren cambios geoquímicos, de manera que muchos de los elementos que llegan son reciclados, pudiendo alguno de ellos volver a la columna de agua o pasar a la biota⁵.

Entre las sustancias que ingresan a los cuerpos de agua costeros destacan los metales pesados, que son elementos naturales en la corteza terrestre, sólidos a temperatura ambiente (excepto el mercurio), conductores de la electricidad y del calor y con características físicas y

químicas que los diferencian de los demás metales^{6, 7}. En los últimos años ha existido gran inquietud sobre el comportamiento de estos metales en los ambientes acuáticos, debido a su potencial peligro sobre una gran variedad de flora y fauna, así como sobre los humanos², ya que pueden acumularse en los tejidos vivos e incrementar su concentración (biomagnificación) a lo largo de la cadena trófica³.

Las zonas costeras y estuarinas son los sitios de mayores descargas de efluentes domésticos e industriales⁸. Así, las costas influenciadas por las descargas de los ríos constituyen uno de los ecosistemas más sensibles, ya que los metales, al entrar en contacto con la zona marina, sufren procesos geoquímicos que, junto con algunos factores ambientales, permiten su acumulación en los sedimentos⁹.

El área costera adyacente a la ciudad de Cumaná es el principal centro pesquero del oriente del país. Esta zona se ve afectada por la descarga de aguas del río Manzanares. Además, la presencia de industrias procesadoras de pescado, astilleros para reparación de embarcaciones y descargas de aguas servidas, también constituyen factores que provocan la contaminación del espacio acuático. Aparte de esto, muchos de los drenajes de lluvia descargan directamente al mar. Éstos vienen siendo utilizados como zonas de descarga de las aguas negras de las poblaciones que carecen de redes cloacales. Durante la última década, se han realizado estudios de metales pesados en la zona estuarinas del río Manzanares, detectándose concentra-

ciones de metales por encima de los límites establecidos por las leyes venezolanas^{10- 12}.

El objetivo de este estudio es determinar las concentraciones de metales pesados (Cr, Co, Pb, Zn) asociados a la fracción biodisponible en los sedimentos recolectados en la zona costera de la ciudad de Cumaná, estimando así la influencia del río Manzanares sobre las zonas aledañas a la ciudad.

Parte experimental

Área de estudio

La ciudad de Cumaná se encuentra ubicada en la región suroccidental del Golfo de Cariaco, desde El Peñón hasta Punta Peñoncito, con una longitud total aproximada de 23 Km. Se caracteriza por ser una zona que durante gran parte del año está influenciada por vientos del noreste y recibe los aportes fluviales del río Manzanares, a nivel del aliviadero del río, en el sector El Peñón y de la desembocadura propiamente dicha, en la parte centrooccidental de la ciudad^{13,14}.

Para el desarrollo de este trabajo se establecieron 17 estaciones a lo largo de la región marino-costera frente a la ciudad de Cumaná, desde El Peñón hasta la boca de la Bahía de Mochima (figura 1). Los sedimentos fueron recolectados durante los meses de marzo y agosto de 2005. El muestreo se efectuó en una lancha con motor fuera borda utilizando una draga Dietz La Fond de 0,02m² de área y las muestras se colocaron en bolsas de polietileno y se conservaron a 20°C hasta su procesamiento y análisis.

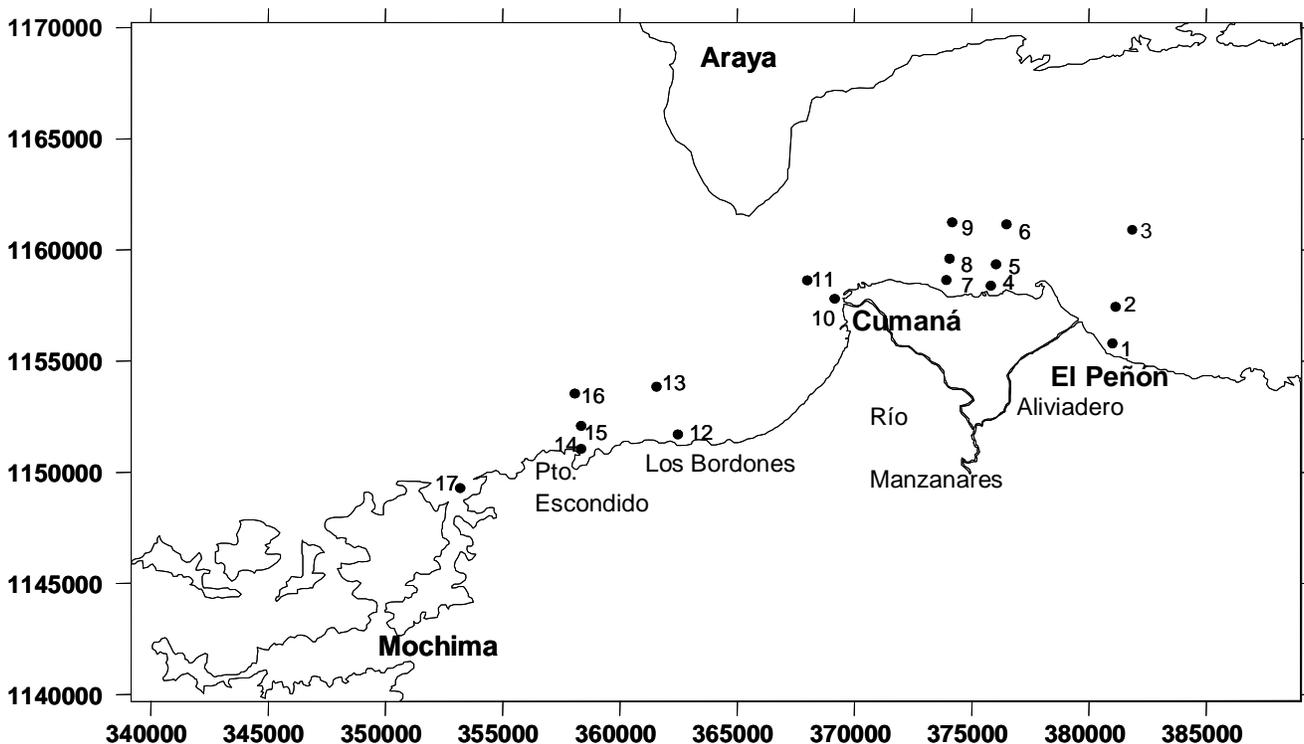


Fig. 1: Mapa del área estudiada indicando las estaciones de recolección de los sedimentos superficiales.

Análisis de las muestras

Para la determinación de la fracción biodisponible se empleó el método presentado por Tessier y Campbell¹⁵, descrito por Lewis y Landing¹⁶, Izquierdo *et al.*¹⁷ y Roux *et al.*¹⁸.

Los reactivos utilizados fueron CH₃COOH al 96% (Merck) y HNO₃ al 65% para análisis (Riedel-de Haën). En la preparación de las muestras de referencia y muestras de sedimentos marinos se utilizó agua desionizada calidad "Suprapur" obtenida en un equipo desionizador Barnstead Nanopure UV (18MΩ-cm). Todos los envases y materiales utilizados fueron lavados previamente a su utilización en una solución de ácido nítrico al 5%.

Para extraer los metales asociados a la fracción disponible se añadieron 10 mL de ácido acético al 10% a cada muestra y se sometieron a digestión durante 5 horas a temperatura ambiente y bajo agitación constante. Las muestras se filtraron a través de filtros Whatman N° 42 de 11cm de diámetro y se colectaron en balones aforados de 25 mL.

Finalmente, el contenido de metales se determinó por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 3110, con llama aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio, a las respectivas longitudes de onda y slit de cada metal.

Con la finalidad de comprobar la repetibilidad de los datos para la cuantificación de metales, el fraccionamiento se realizó por duplicado para cada muestra. Así mismo, para demostrar la veracidad del método analítico, se utilizó un material de referencia certificado por Environmental Resource Associates (Cat. #540, Lot #243) y se compararon los resultados obtenidos con los señalados por la casa fabricante. Este análisis se realizó por sextuplicado y se calculó el coeficiente de variación experimental (CV) y la desviación estándar (SD; Tabla 1)¹⁹.

Los valores de las mediciones se encontraron en el rango de aceptación para el material estándar, mostrando para todos los compuestos un coeficiente de variación (CV) inferior al 10%, lo que indica una buena exactitud y precisión satisfactoria del método analítico utilizado en esta investigación²⁰.

Análisis de los datos

El programa Microsoft Office Excel 2007 se utilizó para los cálculos de las concentraciones. Se realizaron análisis estadísticos con la ayuda del paquete estadístico computarizado Statgraphics Plus versión 4.1 y Primer 5 versión 5.2.9. El primero se empleó para determinar la existencia de diferencias significativas mediante análisis de

varianza de una vía, aplicando el test de Kruskal-Wallis (no paramétrico) debido a que los datos no seguían una distribución normal.

Tabla 1: Precisión de la técnica utilizada para la extracción de metales mediante el análisis de un patrón de sedimento certificado por la Environmental Resource Associates, Cat. # 540, Lot # 243.

Muestra	Concentración (µg g ⁻¹)			
	Co	Cr	Pb	Zn
Réplica 1	53,12	89,22	84,14	98,45
Réplica 2	52,57	89,70	82,92	98,32
Réplica 3	50,51	87,23	84,32	99,14
Réplica 4	50,37	90,99	81,25	100,28
Réplica 5	50,85	89,58	82,37	96,54
Réplica 6	51,62	91,54	83,85	99,32
Promedio	51,51	89,71	83,14	98,68
SD	1,14	1,51	1,19	1,26
CV (%)	2,21	1,68	1,43	1,28
Rango	45,50-	76,60-	74,50-	94,70-
aceptable	68,00	122,00	121,00	150,00

El segundo test se aplicó para los análisis multivariantes; para ello, las concentraciones de los metales se transformaron mediante la raíz cuadrada para la matriz de similaridad de Bray-curtis, el nivel de significación de las diferencias entre las estaciones se calculó mediante un test de ramdonización ANOSIM y después se realizó un análisis MDS (*nonmetric multi-dimensional scaling*) basándose en la matriz de similaridad de las estaciones. Por último, mediante el análisis SIMPER, se obtuvieron los metales responsables de la agrupación de las distintas estaciones de acuerdo con el MDS.

Resultados y discusión

La contaminación de ecosistemas acuáticos es generalmente reflejada por las altas concentraciones de metales pesados en sedimentos. Sin embargo, la Legislación Venezolana vigente no establece valores límite de concentración de metales pesados en sedimentos para su disposición abierta en aguas costeras y marinas, por lo que existe un vacío legal³ al respecto. Las concentraciones de metales pesados mostradas en la Tabla 2, cuyos mayores registros corresponden a los elementos cobalto y zinc, permite apreciar una degradación de la calidad de los sedimentos en el litoral costero de Cumaná, la cual podría estar influenciada por el tráfico de embarcaciones, principalmente por las embarcaciones con motores fuera borda que navegan por la zona, así como por las descargas del río Manzanares, que transportan una gran cantidad de estos metales hacia el sistema marino costero¹⁰, cuyos aportes se acentúan durante el periodo lluvioso¹².

Tabla 2: Concentración de la fracción biodisponible de metales de la zona costera de la ciudad de Cumaná durante el período de sequía (1) y lluvia (2).

Estación	Concentración ($\mu\text{g g}^{-1}$)							
	Co		Cr		Pb		Zn	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1	2,27	0,94	1,06	1,56	0,82	0,06	36,05	23,78
2	1,30	0,62	1,17	2,01	0,61	0,62	21,58	16,37
3	0,42	0,23	1,48	3,62	1,39	1,40	9,70	21,26
4	1,44	0,01	1,24	0,34	0,82	ND	26,00	8,19
5	0,87	0,11	0,29	2,26	0,31	2,64	13,65	18,68
6	0,02	0,21	0,55	2,81	0,44	0,88	11,73	13,26
7	0,39	0,20	0,75	2,78	1,48	2,06	20,77	46,86
8	0,31	0,21	1,73	3,58	3,07	1,34	34,86	67,17
9	0,75	0,04	0,31	2,79	ND	2,70	17,65	36,99
10	ND*	0,16	1,39	2,03	1,56	0,20	16,21	14,57
11	0,25	0,05	1,78	1,60	1,33	2,09	14,90	11,40
12	ND	0,15	0,52	2,13	1,44	ND	16,58	17,72
13	0,31	ND	1,32	1,35	0,73	1,68	19,14	13,57
14	0,37	0,42	0,81	0,66	0,16	1,99	18,29	10,83
15	ND	2,19	1,60	1,45	0,19	2,54	18,53	63,74
16	1,84	ND	1,38	1,98	1,81	2,49	44,74	15,82
17	0,84	14,88	ND	0,01	ND	1,59	29,22	27,87
Max	2,27	14,88	1,78	3,62	3,07	2,70	44,74	67,17
Min	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	9,70	8,19
Promedio	0,67	1,20	1,02	1,94	0,95	1,43	21,74	25,18

*No detectable

No obstante, las concentraciones de metales pesados en los sedimentos de la región marino-costera de la ciudad de Cumaná resultaron inferiores a los rangos encontrados en otras regiones marino-costeras del mundo afectadas por descargas de origen doméstico y/o industrial. A este respecto, Abdullah *et al.*²¹ reportaron valores de zinc, cromo y plomo mayores en el estuario de Kota Belud (Malasia), mientras que Pearl² encontró valores superiores de Cr y Pb a los obtenidos en esta investigación, pero señala valores comparables de Co y Zn en la costa sureste de India. Concentraciones similares a las obtenidas en este trabajo fueron reportados por Wang *et al.*²² en sedimentos superficiales del lago de Taihu, China oriental.

La variabilidad de los metales en las diecisiete estaciones de muestreo de sedimentos fueron explorados mediante un análisis de varianza de una vía con un $p < 0,05$; asimismo, se utilizó este test estadístico para evaluar la variabilidad temporal correspondiente a las dos campañas de muestreo (sequía y lluvia), representando los resultados obtenidos mediante un gráfico de cajas. El efecto de los periodos climáticos no originó cambios significativos en la concentración de los metales y tampoco se encontraron diferencias significativas entre los puntos de muestreo; sin embargo, la figura 2 muestra la existencia de diferencias significativas solo para los metales cromo y plomo, encontrándose mayores concentraciones durante el período lluvioso. La presencia de estos metales en los

sedimentos podría estar influenciada por la descarga de aguas residuales, el transporte marino y la influencia de las actividades industriales y urbanas cercanas a la costa¹¹. Por otra parte, la variabilidad en las concentraciones de estos metales en las diferentes estaciones podría deberse a la influencia del río Manzanares, que aporta gran cantidad de metales, además de las características propias de cada estación^{10,12}.

Las técnicas multivariantes muestran resultados contundentes que, junto con los análisis descriptivos, parecen ser herramientas útiles para evaluar la calidad de los sedimentos de la zona costera de la ciudad de Cumaná. La técnica de ordenación MDS, basada en la matriz de similaridad de los metales estudiados, muestra las estaciones agrupadas en tres bloques diferentes según presenten un impacto bajo (e11, e13, e14, e16), moderado (e7, e8, e9, e15) o severo (e1, e2, e3, e5, e6, e10, e12), siendo estas últimas estaciones los sitios de descarga directa del río hacia la zona costera con mayores concentraciones de metales pesados (figura 3). En base a esta agrupación, se estableció la influencia por metales del río Manzanares. Las estaciones de impacto severo fueron tomadas como zona de alta influencia del río, mientras que las estaciones de impacto moderado fueron consideradas como una zona de mediana influencia. Por último, las estaciones con un impacto bajo fueron consideradas como zona de baja influencia del río Manzanares.

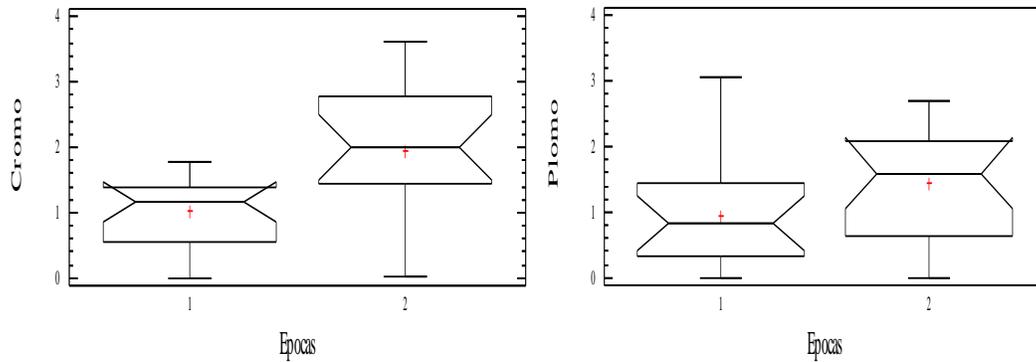


Fig. 2: Caja de ploteo para las concentraciones de metales en sedimentos ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la zona costera de la ciudad de Cumaná (1) sequía (2) lluvia ($p < 0,05$)

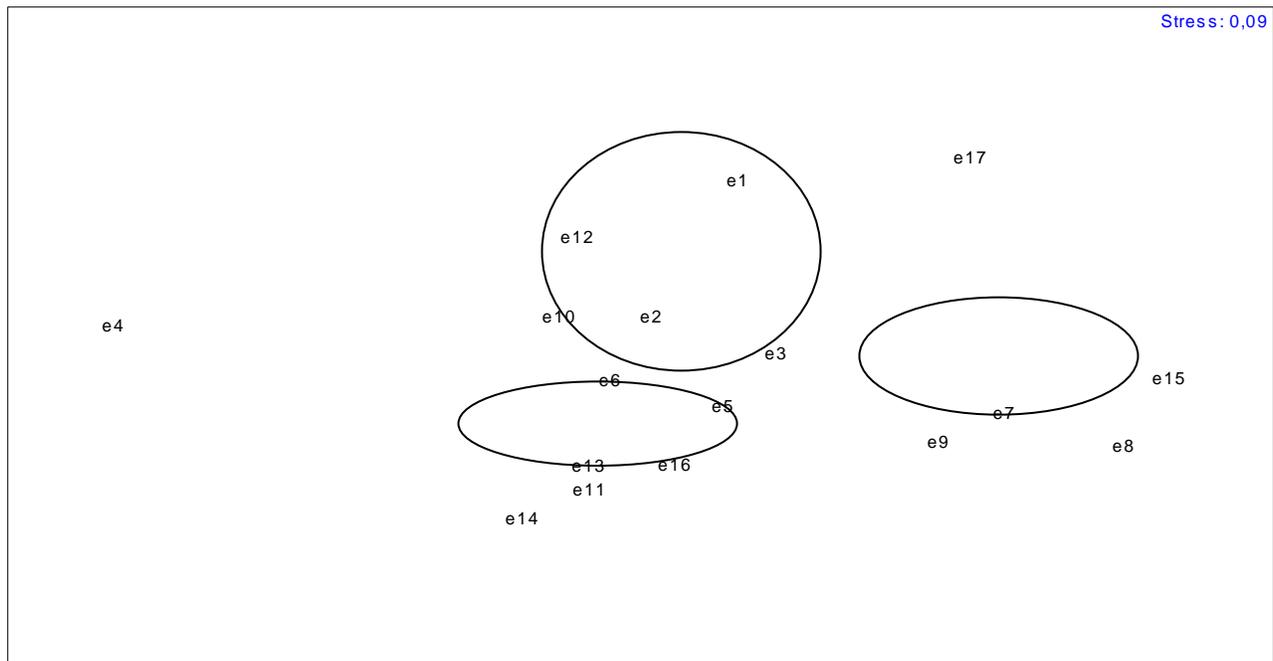


Fig. 3: Gráfico de ordenación MDS en dos dimensiones de los datos de metales en la fracción biodisponible para las estaciones de estudio.

Tomando en cuenta este reordenamiento, se establecieron los metales que más influyen en función de la zona de influencia del río utilizando el análisis estadístico SIMPER. Durante el periodo lluvioso se encontraron diferencias significativas sólo para los metales cromo y plomo (figura 4); el primero se puede inferir que proviene de las descargas del río Manzanares, mientras que el segundo muestra un mayor impacto hacia la zona costera, donde la influencia de río es moderada a baja (Tabla 3), procedente posiblemente del lavado continuo de las carreteras durante este periodo, además de la presencia de un mayor tránsito de embarcaciones por la zona. Por otro lado, se aprecia un aporte continuo de zinc y cobalto en el área de estudio, posiblemente producto de las descargas del río Manzanares a través de su desembocadura y aliviadero hacia la zona costera adyacente. Un comportamiento similar ha sido descrito por Balkis *et al.*¹, quienes señalan una contribución significativa de los ríos

contaminados ubicados en la cercanías del Mar Negro, que transfieren su carga de metales pesados al ambiente marino costero, provenientes de fuentes antrópicas que descargan sus aguas en estos ríos. También Parchineeland *et al.*²³ indican contaminación de la costas brasileras debido a los aportes de descargas provenientes de actividades humanas.

Se puede apreciar que la desembocadura y el aliviadero del río Manzanares representados por la zona de alta influencia del río Manzanares— presentan características diferentes al resto de las estaciones, con un comportamiento similar en época de lluvia y de sequía, destacándose por presentar altas concentraciones de Cr y Zn y bajas concentraciones del resto de los metales evaluados (Pb y Co). Este comportamiento también ha sido observado en otras zonas del país, como en el Parque Nacional Morrocoy³. Es necesario destacar que Castillo *et al.*²⁴ señalaron contaminación por metales pesados en la zona costera de Cumaná, lo cual se evidenció en su

estudio por la presencia de los metales Pb y Cr en los tejidos del músculo aductor y lóbulos gonadales en el mejillón *Perna perna* que sobrepasaron los valores estándar establecidos. Este hecho corrobora la presencia de tales compuestos en sedimentos de la zona, evidenciando que el río Manzanares tiene una contribución importante en el ingreso de estos metales a la zona costera.

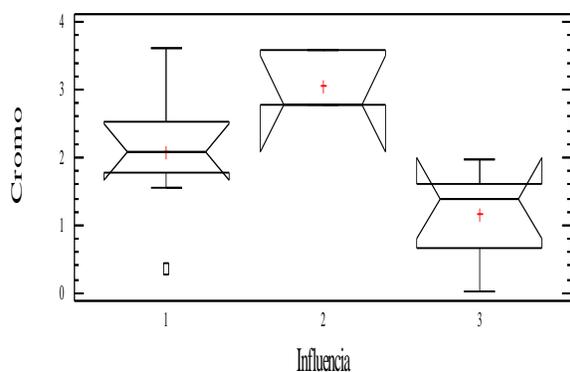


Tabla 3: Contribución de los metales en las zonas de alta (1), mediana (2) y baja (3) influencia del río Manzanares en la zona costera de la ciudad de Cumaná durante el periodo de lluvia.

Metales	Contribución de Disimilaridad (%)		
	1	2	3
Zinc	39,71	43,43	32,36
Cromo	33,62	17,47	22,82
Plomo	19,01	31,59	36,69
Cobalto	7,66	7,50	8,13

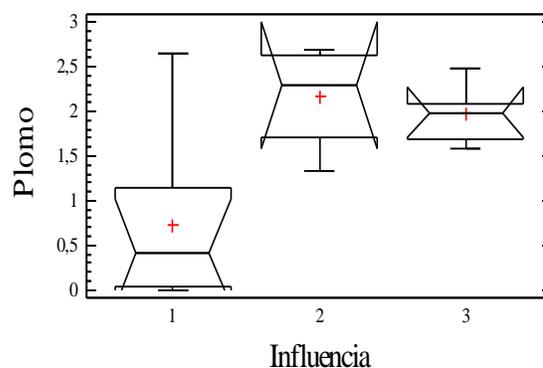


Fig. 4: Caja de ploteo para las concentraciones de metales en sedimentos ($\mu\text{g g}^{-1}$) de la zona costera de la ciudad de Cumaná influenciadas por el río Manzanares (1) alta (2) media (3) baja ($p < 0,05$).

Conclusiones

Se detectaron altas concentraciones de Zn y Co en los sedimentos estudiados. Sin embargo, dichas concentraciones resultaron menores a los rangos encontrados en otras regiones marinas costeras del mundo afectadas por descargas de origen doméstico y/o industrial.

En los dos periodos de estudio, lluvia y sequía, se encontraron diferencias significativas en las concentraciones de Cr y Pb, resultando mayores en la época de lluvia, mientras que para Co y Zn no se observaron cambios apreciables en su concentración, por lo que las estaciones presentaron un comportamiento bastante similar.

Es apreciable la influencia del río Manzanares en la zona costera de la ciudad de Cumaná, con concentraciones de metales pesados llegando a alcanzar el sector Los Bordones.

Referencias

1. N Balkis, S Topcuoğlu, K Güven, B Öztürk, B Topaloğlu, Ç Kirbaşoğlu, A Aksu. Heavy metals in shallow sediments from the Black Sea, Marmara Sea and Aegean Sea regions of Turkey. **J. Black Sea/Mediterranean Environmental**, **13**, 147-153 (2007).
2. J Pearl. Metal concentration in Manakudy estuarine sediments South West Coast of India. **Int. J. Biolog. Tech.**, **1(1)**, 47-51 (2010).
3. Y Caldera, E Gutiérrez, D Polanco. Análisis de metales en aguas y sedimentos del Parque Nacional Morrocoy aplicando métodos estadísticos multivariantes. **Ciencia**, **13(4)**, 449-463b(2005).
4. Z Chen, A Salen, Z Xu, W Zhang. Ecological implications of heavy metal concentrations in the sediments of Burullus Lagoon of Nile Delta, Egypt. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, **86**, 491-498 (2010).
5. M Lee, J Correa. Effects of copper mine tailings disposal on littoral meiofaunal assemblages in the Atacama region of northern Chile. **Marine Environmental Research**, **59**, 1-18 (2005).
6. D Adriano. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag. New York (1986).
7. M Said. Toxic metal chemistry in marine environments. Marcel Dekker Inc. New York (1992).
8. A Cobelo-García, A Labandeira, R Prego. Dos casos opuestos en la acumulación de metales en el sedimento de una ría: Ferrol y Corme-Laxe (Galicia, NO Península Ibérica). **Ciencias Marinas**, **31(4)**, 653-659 (2005).
9. A Ronco, L. Peluso, M Jurado, G Bulus, A Salibian. Screening of sediment pollution in tributaries from the Southwestern coast of the River de la Plata estuary. **Latin American Journal Of Sedimentology And Basin Analysis**, **15(1)**, 67-75 (2008).
10. G Martínez, W Senior. Especiación de metales pesados (Cd, Zn, Cu y Cr) en el material particulado de la pluma del río Manzanares, Venezuela. **Interciencia**, **26(2)**, 53-61(2001).

11. A Márquez, W Senior, G Martínez. Environmental conditions of the waters of the Manzanares river, Cumaná-Sucre, Venezuela. **Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente**, **41(1 y 2)**, 15-24 (2002).
12. G Martínez, W Senior, A Márquez. Especiación de metales pesados en la fracción disuelta de la cuenca baja y pluma del río Manzanares, Estado Sucre, Venezuela. **Ciencias Marinas**, **32(21)**, 239-257 (2006).
13. T Okuda, J Benítez, A García, E Fernández. Condiciones hidrográficas y químicas en la bahía de Mochima y la Laguna Grande del Obispo desde 1964 a 1966. **Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente**, **7(2)**, 7-37 (1968).
14. Y Figueroa. Presencia del genero *Vibrio* en aguas y sedimentos marinos de Cumaná y áreas adyacentes. Trab. Grad. M.Sc. Ciencias Marinas, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 120 pp (1991).
15. A Tessier, P Campell. M Bisson. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. **Analytical Chemistry**, **51**, 844-851 (1979).
16. B Leweis, W Landing. The investigation of dissolved and suspended-particulate trace metal fractionation in the Black sea. **Marine Chemistry**, **40**, 105-141 (1992).
17. C Izquierdo, J Usero, I García. Speciation of heavy metals in sediments from Salt Marshes on the South Atlantic coast of Spain. **Marine Pollution Bulletin**, **34(2)**, 123-128 (1997).
18. L Roux, S Le Roux, P Appriou. Behavior and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. **Marine Pollution Bulletin**, **36(1)**, 56-64 (1998).
19. D Romero. Distribución y comportamiento de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y pesticidas organoclorados en sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, Venezuela. Trab. Grad. MSc. Ciencias Marinas, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 210 pp (2010).
20. R Pietzsch, S Patchineelam, J Torres. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. **Marine Chemistry**, **118**, 56-66 (2010).
21. M Abdullah, J Sidi, A Aris. Heavy Metals (Cd, Cu, Cr, Pb and Zn) in Meretrix meretrix Roding, Water and Sediments from Estuaries in Sabah, North Borneo. **Int. J. Environ. & Sci. Education**, **2(3)**, 69-74 (2007).
22. H Wang, C Wang, Z wang, Z Cao. Fractionation of heavy metals in surface sediments of Taihu Lake, East China. **Environ. Geochemistry and Health**, **26**, 303-309 (2004).
23. S Patcheneelam, C Sanders, J Smoak, R Zem, G Oliveira. A Historical Evaluation of Anthropogenic Impact in Coastal Ecosystems by Geochemical Signatures. **J. Brazilian Chemistry Society**, **22(1)**, 1-6 (2010).
24. I Castillo, V Acosta, G Martínez, M Nuñez. Niveles de metales pesados en gónadas y músculo aductor del mejillón marrón, *Perna perna*, cultivado en la ensenada de Turpialito, Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. **Zootecnia Tropical**, **23(2)**, 141-154 (2005).