

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

**La contaminación metálica en un ecosistema
costero de la isla de Tenerife**

Autor: Conde González, José Elías

Directores: Francisco García Montelongo

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología

Agradecimientos.

Deseo hacer constar mi más sincero agradecimiento al Dr. D. Francisco García Montelongo por su inestimable ayuda, trabajo, paciencia y constancia durante todo el tiempo que ha durado el desarrollo de esta Tesis.

Agradezco la inestimable, sincera y esforzada colaboración de Dr. Dña. María Candelaria Díaz García, Dr. D. Ricardo Corbella Tena, Ldo. D. Ezequiel Borges Díaz, D. José Alayón Ransés y D. Enrique Borges Díaz por su inestimable colaboración en los muestreos marinos, sin cuya ayuda esta Tesis no se habría llevado a cabo.

También quiero mostrar mi agradecimiento a todos miembros y compañeros del Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica y del Servicio de Medio Ambiente de la Universidad de La Laguna (Semall).

A Caly y Adrián

A mis Padres

Introducción	1
Efectos tóxicos de los metales pesados	12
Comportamiento de los metales pesados en el medio ambiente	21
Partículas de aerosoles en la atmósfera	21
Metales pesados en suelos	22
Medio marino	22
Aguas costeras	33
Organismos	36
Objetivos	43
Experimental	47
Descripción del área de estudio	49
Estaciones y zonas de muestreo	51
Muestreo de agua.	52
Muestreo de especies	53
Preparación las muestras de <i>Eurythoe complanata</i>	54
Extracción y concentración de las muestras de agua de mar	55
Condiciones instrumentales para la determinación de los diferentes metales	56
Material y aparatos	63
Preparación y purificación de disoluciones	66
Capítulo 1	69
1.1 Estudio descriptivo de los resultados	71
1.2 Tratamiento estadístico de los datos analíticos	81
1.2.1 Estudio de “outliers”	81
	84
1.2.3 Análisis de varianza	85
1.2.3.1 Diferencias por estaciones de muestreo	89
1.2.3.2 Diferencias por fechas de muestreo	93
1.3 Estudio de correlaciones	94
1.4 Análisis de Componentes Principales y de Factores	102

Capítulo 2	109
Estudio descriptivo de los resultados analíticos	113
2.2 Tratamiento estadístico de los datos analíticos	125
2.2.1 Estudio de outliers	125
2.2.2 Histogramas de frecuencia y test de normalidad	127
2.2.3 Análisis de varianza por meses de muestreo	127
2.3 Estudio de correlaciones	138
2.3.2 Influencia de la población turística sobre los contenidos metálicos	139
2.3.3 Correlaciones múltiples	146
2.3.3.1 Metales pesados vs metales metabólicos	146
2.3.3.2 Correlaciones con los metales formadores de coloides	147
2.3.3.3 Otras correlaciones intermetálicas	147
2.3.3.4 Relaciones intermetálicas poliquetos vs agua	149
2.3.3.5 Factores de bioconcentración	149
2.3.3.6 Correlaciones intermetálicas poliquetos vs agua de mar	149
2.4 Análisis de Componentes Principales y de Factores	150
Conclusiones	159
Bibliografía	165
Anexo I	179
Anexo II	187

Introducción

El término "metales pesados" es un término general aplicado al grupo de metales y metaloides con una densidad atómica mayor de 6 g.cm^{-3} y aunque se trata de una denominación confusa, es ampliamente reconocida y utilizada de manera usual, aplicándose por ejemplo a elementos tales como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, y Zn los cuales se encuentran asociados comúnmente a problemas de contaminación y toxicidad medioambiental. Una expresión alternativa, pero teóricamente más aceptable, es la de "metales traza" aunque es menos utilizada que la anterior.

Al contrario de lo que ocurre con los contaminantes orgánicos, los metales pesados se presentan de forma natural en rocas y minerales, existiendo reacciones de adsorción y precipitación que de forma natural actúan sobre ellos y, por lo tanto, existe un rango de concentraciones de fondo normales en aguas, suelos, sedimentos y organismos (1).

Aparte de la presencia de aerosoles conteniendo metales en la atmósfera y de la influencia directa de descargas en los medios acuáticos, la concentración de los metales pesados disponibles para los organismos terrestres o acuáticos, está determinada por la solubilización y pérdida de metales procedentes de los minerales que forman las rocas y por su posterior adsorción y precipitación en sedimentos y suelos.

La extensión en la que se producen estos procesos de adsorción y precipitación depende de propiedades de cada metal tales como estado de oxidación, radio iónico, grado de hidratación y de coordinación, etc., del entorno fisico-químico (pH, potencial redox), de la presencia de ligandos formadores de complejos, de la presencia de otros metales y de la naturaleza del medio adsorbente.

Algunos elementos catalogados como metales pesados son imprescindibles para los seres vivos en pequeñas pero críticas cantidades para el normal funcionamiento de sus sistemas metabólicos. Normalmente se hace referencia a ellos como micronutrientes, elementos esenciales u oligoelementos. Tanto un defecto como un exceso de estos metales tiene consecuencias perjudiciales para el organismo al provocar síntomas carenciales o efectos tóxicos, respectivamente. Existen elementos que son inequívocamente esenciales tanto para plantas como para animales (Cu, Mn, Fe, Zn, etc.). Otros son típicamente esenciales para plantas como boro o molibdeno mientras que cobalto, cromo y selenio lo son para los animales. La mayoría de los metales esenciales deben esa característica a que forman parte de enzimas y otras proteínas importantes involucradas en rutas metabólicas clave. Así, un suministro deficitario del metal produce una disminución de la actividad de la enzima y, por lo tanto, una disfunción metabólica que causa una enfermedad carencial.

Existe otro grupo de metales que no causa síntomas negativos cuando sus concentraciones son bajas, sin embargo, en otros casos, cuando las concentraciones sobrepasan ciertos límites presentan propiedades tóxicas. Estos aspectos aparecen claramente en las curvas dosis-respuesta de la Figura 1. Por estos motivos se les conoce como elementos no esenciales o elementos tóxicos. En este grupo se incluyen As, Cd, Hg, Pb, Pu, Sb, Tl y U.

A nivel bioquímico los efectos tóxicos causados por las concentraciones excesivas de algunos metales incluyen la competición por sitios activos con los metabolitos esenciales, intercambio con iones esenciales, reacciones con grupos sulfhidrilo, daños en las membranas celulares, reacciones con los grupos fosfato del ATP y ADP, etc.

Los organismos, en general, tienen mecanismos que les permiten tolerar pequeñas fluctuaciones en el aporte de elementos esenciales, pero una exposición prolongada puede exceder la capacidad del sistema hemostático y se originan efectos tóxicos los cuales pueden llegar a producir la muerte en casos severos.

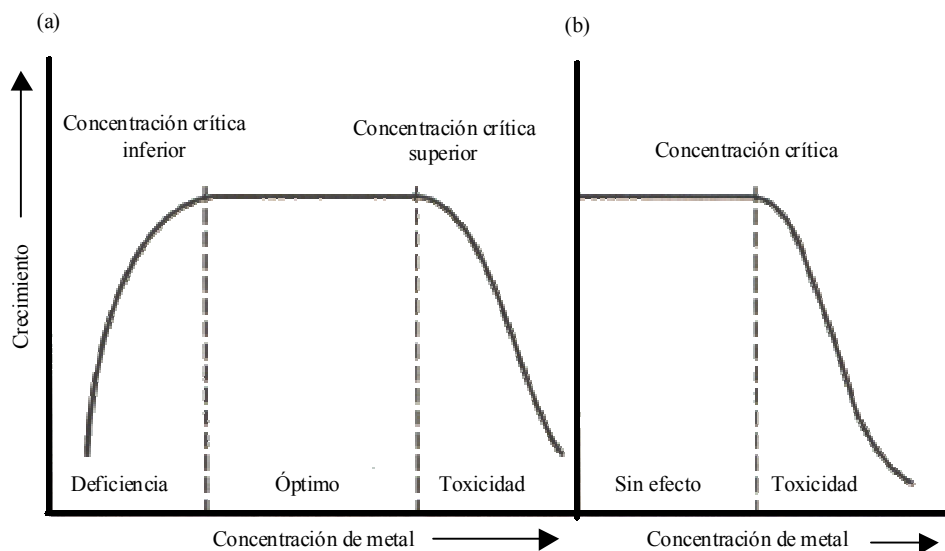


Figura 1. Curvas dosis-respuesta típicas para micronutrientes (a) y elementos traza no esenciales (b).

Un ejemplo de dichos sistemas de defensa en organismos animales es la formación de metal-tioneínas, proteínas con grupos -SH, que se enlazan con metales como Cd y Zn, lo que permite que sean excretados sin causar perjuicios bioquímicos. En las plantas existen compuestos con funciones similares, las fitoquelatinas, que complejan elementos bivalentes como el Cd, inactivándolos.

En términos geológicos, los metales pesados se incluyen en el grupo de elementos denominados "elementos traza" ya que juntos constituyen menos del 1% de las rocas de la corteza terrestre, mientras que los macroelementos (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P y S) comprenden el 99% restante. Estos elementos traza se encuentran como impurezas sustituyendo isomórficamente a macroelementos constituyentes de la estructura cristalina de muchos minerales primarios, minerales primarios que se encuentran en rocas ígneas cristalizadas directamente del magma fundido.

Los minerales primarios y secundarios difieren ampliamente en su contenido en metales traza y, por lo tanto, desde las rocas ígneas hasta las sedimentarias también existe una amplia gradación en los contenidos de metales pesados.

Debido esta variabilidad de los contenidos en rocas, existe la posibilidad de que los sedimentos o suelos en una determinada localización parezcan tener cantidades de metales pesados anormales debido a efectos de contaminación, cuando realmente no ha existido ninguna. Por ello es importante determinar los niveles de fondo de los ecosistema para poder evaluar si las concentraciones de suelos o sedimentos que son objeto de investigación presentan concentraciones anormalmente altas debido a posibles contaminaciones.

Sin embargo, es obvio que los niveles naturales que pudieran parecer anormalmente altos también pueden causar efectos perniciosos en los seres vivos. Normalmente, los miembros naturales de un ecosistema habrán evolucionado desarrollando mecanismos de tolerancia a esos metales, pero los animales y plantas recientemente introducidos en esa zona pueden verse afectados.

La concentración de metales pesados presentes en la atmósfera varía dependiendo del tipo de localización. Las concentraciones presentes en áreas remotas (i.e. Polo Sur) son marcadamente inferiores a las encontradas en Europa, tanto en zonas rurales como urbanas. En el caso de los elementos que se encuentran normalmente formando minerales sulfurosos, Cd, Cu, Pb y Zn, las concentraciones son particularmente altas cerca de las zonas con actividad volcánica debido a la existencia de concentraciones altas de estos elementos en las lavas

Las muestras de agua dulce generalmente presentan rangos de variabilidad más amplios que las de agua de mar debido al efecto de la salinidad en el control del producto de solubilidad de las sales metálicas. En la Tabla 1 se recogen algunos datos sobre niveles de metales en atmósfera e hidrosfera.

Aunque los metales pesados difieren ampliamente en sus propiedades químicas, se utilizan ampliamente en la industria electrónica, en todo tipo de maquinaria y aparatos y en aplicaciones de alta tecnología. Por ello tienden a entrar el medio ambiente partiendo de una gran variedad de fuentes así como a partir de procesos naturales. Algunos de los procesos de contaminación más antiguos datan de los tiempos de Romanos y Fenicios los cuales realizaban trabajos de minería y fundición con metales como cobre, mercurio y plomo.

Tabla 1. Metales en la atmósfera e hidrosfera

Metal	Atmósfera (ng/m ³)			Hidrosfera (µg/l)	
	Polo Sur	Europa	Z. Volcánicas	Agua dulce	Agua de mar
Sn	-	1,5-800	-	0,0004-0,09	0,002-2,5
Pb	0,63	55-340	28-1200	0,06-120	0,03-13
V	0,0015	5-92	79	0,01-20	0,09-2,5
As	0,007	1,5-53	<850	0,2-230	0,5-3,5
Sb	0,0008	0,6-3,2	45	0,01-5	0,18-5,6
Cr	0,005	1-140	45-67	0,1-6	0,2-50
Mo	-	0,2-3,2	-	0,03-10	4-10
Se	0,0056	0,15-11	<2100	0,02-1	0,052-0,2
Mn	0,01	9-210	55-1300	0,02-27	0,13-13
Fe	0,84	130-5900	1000-10000	10-1400	0,03-70
Ni	-	4-120	330	0,02-27	0,13-43
Cu	0,036	8-4900	200-3000	2-30	0,05-12
Ag	<0,0004	0,2-7	3	0,001-3,5	0,03-2,7
Zn	0,03	13-16000	10000	0,2-100	0,2-48
Cd	<0,015	0,5-620	8-92	0,01-3	0,01-4
Hg	-	<0,009-2,8	18-250	0,0001-2,8	0,01-0,22

La producción primaria de metales en 1930 y 1985 y las inyecciones globales de metales a los suelos en la década de los 80 se muestran en la Tabla 2. En dicha tabla se aprecia que la producción de metales pesados se incrementó durante los 55 años que cubren el período indicado. El mayor incremento se observa en el níquel con un factor de 35, seguido del Cr con 17 y del Cd con un factor de 14, mientras que para el mercurio la producción no llegó a duplicarse.

Aunque los metales pesados se encuentran presentes en la mayoría de los materiales naturales, existen una serie de fuentes que los aportan al medio ambiente de forma más significativa.

Los metales utilizados en los procesos de manufactura se obtienen tanto a partir de trabajos minería en las rocas presentes en la corteza terrestre como del reciclado de metales a partir de las chatarras que originalmente procedían de la misma fuente.

Tabla 2. Producción de metales e inyecciones a los suelos (10^3 t/año)

Metal	Producción en:		Inyección global a los suelos en la década de los 80
	1930	1985	
Pb	1696	3077	796
Cr	560	9940	896
Ni	22	778	325
Cu	1611	8114	954
Zn	1394	6024	1372
Cd	1,3	19	22
Hg	3,8	6,8	8,3

Las menas de metales son concentraciones naturales de los mismos con concentración de metal lo suficientemente altas como para que su explotación sea económicamente viable. Sin embargo, con el aumento de la demanda de metales, el aumento paulatino de sus precios y las mejoras en la tecnología de la extracción existe hoy día una tendencia creciente a la utilización de menas con concentraciones de metales cada vez más bajas.

La utilización de estas menas más pobres implica que una proporción mayor de rocas ha de ser removida y tratada lo que conlleva inevitablemente un mayor impacto ambiental de tales operaciones de minería ya que se hace necesario verter grandes cantidades de roca de desecho finamente molida que quedan sujetas más fácilmente a los efectos de la alteración química por su exposición a la atmósfera, a la erosión, etc. Es por ello que muchos lugares sometidos a explotación minera y que han sido posteriormente abandonados se convierten, con el paso del tiempo, en fuentes importantes de metales pesados que son liberados desde estos residuos mineros hacia otros compartimentos medioambientales.

En la Tabla 3 se detallan algunos de los principales metales objeto de minería, los minerales

en los que se encuentra y los metales pesados que suelen acompañarlos en dichos minerales. Con frecuencia bacterias tales como *Thiobacillus thiooxidans*, catalizan reacciones de oxidación en los depósitos de residuos de minería y en las minas abandonadas.

Cuando los sulfuros se funden para obtener los óxidos de los metales se producen grandes cantidades de SO₂ y de aerosoles sólidos que contienen cantidades apreciables de metales pesados. De esta manera tanto de SO₂ como los metales pueden recorrer grandes distancias y depositarse en lugares alejados del foco emisor.

Sin embargo, las técnicas cada vez más sofisticadas que se van introduciendo hacen que, en la actualidad, los impactos producidos por las extracciones mineras sean cada vez menores debido, por una parte, a la mejora en las recuperaciones de los propios metales y, por otra, al lavado de los gases para eliminar el SO₂ y las partículas. Ello ha permitido que en algunos países, incluso, antiguos campos de minería hayan sido reabiertos para explotar las gangas que en su tiempo no tenían valor o cuya explotación era inviable.

Las actividades agrícolas constituyen una de las fuentes de contaminación por metales pesados más importantes en el medio ambiente. Las principales focos de contaminantes son: a) impurezas metálicas en los fertilizantes (Cd, Cr, Mo, Pb, V, Zn, etc.), b) plaguicidas (Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn, etc.), c) desecantes (As para el algodón), d) conservantes para la madera (As, Cu), e) desechos de la producción intensiva de cerdos y aves (Cu, As), f) compost y estiércol (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As), g) aguas residuales (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, etc.), h) corrosión de objetos metálicos (Zn, Cd), etc.

Por otra parte, en los combustibles fósiles puede encontrarse una gran variedad de metales pesados (Pb, Cd, As, Sb, Se, Ba, Cu, Mn, Ni, V, etc.) que son emitidos al medio ambiente en forma de partículas durante los procesos de combustión o acumulados en las cenizas de las calderas industriales. Por estas vías pueden contaminar la atmósfera, los suelos y las aguas. La combustión de gasolinas conteniendo aditivos a base de Pb da lugar a cantidades importantes de plomo particulado, principalmente en forma de PbBrCl.

La combustión del carbón en centrales térmicas, dependiendo en gran medida de la procedencia del carbón quemado, origina la emisión de una cantidad tal de metales, incluyendo U, que son responsables de una parte significativa de los contaminantes radiactivos presentes en el medio ambiente. Además, las cenizas del carbón contienen cantidades importantes de metales en

forma de sales solubles, sobre todo óxidos de As, B y Se que pueden lixiviarse y causar toxicidad para especies sensibles de los ambientes acuáticos.

Tabla 3. Minerales mena de metales no ferrosos más comunes

Metal	Minerales	Metales asociados
Ba	BaSO ₄	Pb, Zn
Sn	SnO ₂ , Cu(Fe,Zn)SnS ₄	Nb, Ta, W, Rb
Pb	PbS	Ag, Zn, Cu, Cd, Sb, Tl, Se, Te
As	FeAsS, AsS	As, Au, Ag, Sb, Hg, U, Bi, Mo, Sn, Cu
Sb	Sb ₂ S ₂ , Ag ₃ SbS ₃	Ag, Au, Hg, As
Bi	Menas de Pb	Sb, As
Se	Minerales de Cu	As, Sb, Cu, Ag, Au
U	U ₃ O ₈ ,	V, As, Mo, Se, Pb, Cu, Co, Ag,
V	V ₂ O ₅ , VS ₄	U
Cr	FeCr ₂ O ₄	Ni, Co
Mo	MoS ₂	Cu, Re, W, Sn
W	WO ₃ , CaWO ₄	Mo, Sn, Nb
Mn	MnO ₂	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Ni	(Ni, Fe) ₉ S ₈ , NiAs, (Co, Ni) ₃ S ₄	Co, Cr, As, Pt, Se, Te
Pt	Pt nativo, PtAs ₂	Ni, Cu, Cr
Cu	CuFeS ₂ , Cu ₅ FeS ₄ , Cu ₂ S, Cu ₃ AsS ₄ , CuS, Cu nativo	Zn, Cd, Pb, As, Se, Sb, Ni, Pt, Mo, Au, Te
Ag	Ag ₂ S, PbS	Au, Cu, Sb, Zn, Pb, Se, Te
Au	Nativo, AuTe ₂	Te, Ag, As, Sb, Hg, Se
Zn	ZnS	Cd, Cu, Pb, As, Se, Sb, Ag Au, In
Cd	CdS	Zn, Pb, Cu
Hg	HgS, Hg nativo	Sb, Se, Te, Ag, Zn, Pb

En la fabricación de muchas aleaciones especiales se utilizan metales pesados (V, Mn, Pb, W, Mo, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Si, Ti, Te, Ir, Ge, Tl, Sb, In, Cd, Be, Bi, Li, As, Ag, Sb, Pr, Os, Nb, Nd y Gd) y, como consecuencia, tanto la manufactura como el reciclado o el desecho de objetos fabricados con estas aleaciones, puede conducir a pérdidas que producen contaminación

ambiental por una gran variedad de metales. La fabricación y manufactura del acero normalmente lleva consigo el reciclado de grandes cantidades de chatarra y, por ello, las industrias del acero suelen ser puntos discretos de contaminación atmosférica por aerosoles conteniendo metales pesados.

Por otro lado, la producción de metales no ferrosos causa una marcada contaminación ambiental debido no solo a los metales que se manufacturan sino a toda una serie de metales asociados (As, Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Sb, Tl, Te, V, U, Zn y Se). En la actualidad muchos de estos metales se extraen de las matrices y se refinan y venden, pero en el pasado no siempre fue así. Por ejemplos las fundiciones de Cu tiene una larga historia de casos de contaminación por As en sus zonas limítrofes. Las emisiones de arsénico se estiman en 1,5 kg emitidos por tonelada de cobre producido. Los minerales de Zn suelen contener cantidades relativamente altas de Cd (<5%) y por ello la producción de Zn suele ir acompañada de episodios de contaminación por Cd.

Un gran número de metales traza se utilizan en la manufactura de semiconductores y otros componentes electrónicos. Entre ellos se pueden destacar Cu, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, Y, W, Cr, Se, Sm Ir, In, Ga, Ge, Re, Sn, Tb, Co, Mo, Hg, Sb, As, y Gd y la contaminación por parte de los mismos puede producirse tanto en el punto de manufactura de componentes como en los lugares de desecho. En la actualidad existe una industria creciente de reciclado de metales pesados a partir de la chatarra de aparatos electrónicos complejos.

Muchos metales, especialmente Cd, Cu, Pb, Sn y Zn, se inyectan en el medio ambiente por procesos de lixiviado a partir de los vertederos de basuras, produciendo contaminación en suelos y aguas subterráneas principalmente. También en las incineradoras de basuras se produce contaminación por metales pesados en forma de partículas emitidas a la atmósfera y a partir de las cenizas.

Los lodos de las depuradoras de aguas residuales contienen muchos metales, incluyendo Zn, Cu, Pb, Cr, As y Mo pero, en la actualidad, la mayor preocupación surge de la presencia de Cd que, aunque presente en cantidades relativamente pequeñas (<10µg/g), es un elemento fácilmente incorporable a las cadenas tróficas, especialmente por las verduras, entrando así en la dieta humana.

Otras fuentes significativas de contaminación por metales pesado tanto en procesos de manufactura como de deshecho son: a) pilas y baterías (Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg, Pm), b) pigmentos

y pinturas (Pb, Cr, As, Sb, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co, Ti), c) catalizadores (Pt, Sm, Sb, Ru, Co, Rh, Re, Pb, Os, Ni, Mo), d) estabilizadores de polímeros (Cd, Zn, Sn, Pb), e) impresión y trabajos gráficos (Se, Pb, Cd, Zn, Cr, Ba), f) usos médicos: Aleaciones dentales (Ag, Sn, Hg, Cu y Zn) y medicamentos (As, Bi, Sb, Se, Ba, Ta, Li, Pt), g) aditivos en combustibles y lubricantes (Se, Te, Pb, Mo, Li).

Los metales pesados originados de las fuentes anteriormente enunciadas tienen sus efectos más significativos en los compartimentos medioambientales descritos en la Tabla 4.

Efectos tóxicos de los metales pesados.

La sensibilidad de los organismos a la toxicidad por metales varía ampliamente con la especie ya sea vegetal o animal, con los genotipos dentro de la misma especie y con otros muchos factores que pueden modificar la respuesta a la dosis tóxica de metal.

No obstante, algunos individuos se han adaptado genéticamente a tolerar concentraciones anormalmente altas de ciertos metales. Los mecanismos hemostáticos en los animales y plantas suelen incluir la acción de proteínas especiales, las metalotioneínas y fitoquelatinas ya mencionadas, que se enlazan con los metales y los inactivan.

Los metales más tóxicos, tanto para plantas superiores como para microorganismos son el mercurio, el cobre, el níquel, el plomo, el cobalto, el cadmio y posiblemente la plata, el berilio y el estaño.

De nuevo, la toxicidad depende de muchos factores como el pH del suelo, el genotipo de la planta y las condiciones de crecimiento. Aún así en la Tabla 5 se recoge una indicación de la fitotoxicidad de algunos metales.

Los efectos fisiológicos de estos metales en las plantas son variados, siendo los principales:

Cambios en la permeabilidad de la membrana: Ag, Au, Cd, Cu, Hg, Pb, F, K, U.

Inhibición de la síntesis de las proteínas: Hg.

Enlace con grupos sulfhidrilo: Ag, Hg, Pb, Cd, Tl, As(III).

Competición por sitios con metabolitos esenciales: As, B, Se, Te, W, F.

Afinidad por grupos fosfato, ADP y ATP: La mayoría, especialmente Al, Be, Y, Zr y lantánidos.

Reemplazo de elementos esenciales: Cs, Li, Rb, Se, S.

Inhibición de enzimas: Tl, Pb y Cd.

Inhibición de la respiración: Cd, Pb.

Inhibición de la fotosíntesis: Cd, Pb, Hg, Tl, Zn.

Inhibición de la transpiración: Cd, Pb, Hg, Tl, As.

Otras alteraciones: Cd, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, Se, Zn, Al, Cu, Fe, Pb, Rb.

Algunos metales traza como cobre o zinc, son químicamente muy reactivos, y mientras están en rangos esenciales muestran efectos beneficiosos para los organismos animales pero superadas estas concentraciones aparecen efectos de inhibición y en última instancia, tóxicos. Hay varias razones para estos efectos:

Así, las actividades catalíticas de metaloenzimas (2) vienen dadas por sus conformaciones en el espacio, de forma que si se enlaza a un metal diferente, la geometría del punto activo cambia y por lo tanto, la actividad de la enzima se ve alterada.

Por otra parte, los iones metálicos se enlazan a ligandos orgánicos con afinidades diferentes, siguiendo las series de Irving-Williams. Por ejemplo, las constantes de estabilidad relativa para la coordinación con la cisteína (-SH) son $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} = \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Mn(II)}$, así el cobre es capaz de desplazar al hierro, al zinc, etc. Cuando las concentraciones del metal libre aumentan, las sustituciones de unos metales por otros se hacen significativas, y aparece la inhibición de la actividad enzimática y puede producirse una desestabilización de los componentes estructurales de las moléculas celulares.

La toxicidad también puede ser indirecta ya que los metales desplazados pueden provocar, a su vez, efectos tóxicos al enlazarse con otras moléculas orgánicas.

Estas sustituciones y reacciones de desplazamiento son particularmente importantes para iones con propiedades químicas similares tales como Ag(I), Cu(I), Hg(I), Cd(II) y Zn(II). Así, la toxicidad de los metales no esenciales como plata, cadmio o mercurio es debida a la competición con el cobre y el zinc, además de la toxicidad indirecta generada por el desplazamiento.

Para otros metales, los efectos tóxicos son más específicos. Por ejemplo, en el caso del Cr(III), el cual sólo parece tener importancia en el mecanismo de tolerancia a la glucosa, la toxicidad es debida al enlace covalente con proteínas de los ácidos nucleicos. El plomo, se enlaza a los

Tabla 4. Compartimentos ambientales afectados por las distintas actividades

<u>Procedencia</u>	
<u>Minería</u>	
Aire	Humos, polvo de mineral y de gangas de grano fino.
Aguas	Efluentes industriales
Suelos	Gangas de minería
<u>Agricultura</u>	
Aire	Aerosoles de fungicidas
Aguas	Vertidos y lavados de fungicidas
Suelos	Aerosoles depositados, vertidos de cenizas
<u>Combustibles</u>	
Aire	Aerosoles de partículas de combustión
Aguas	Fugas de cenizas hacia cursos de aguas
<u>Metalurgia</u>	
Aire	Aerosoles de hornos y polvos de la molienda de minerales.
<u>Electrónica</u>	
Aire	Aerosoles de procesos de fabricación
Aguas	Efluentes y corrosión de chatarra electrónica
Suelos	Residuos y corrosión de chatarra electrónica
<u>Industrias químicas</u>	
Aire	Volatilización de electrodos y catalizadores
Aguas	Efluentes y fugas.
Suelos	Residuos sólidos
<u>Pigmentos y pinturas</u>	
Aire	Gotas y aerosoles de pinturas, pinturas envejecidas
Aguas	Efluentes, pinturas antiincrustantes, pinturas envejecidas
Suelos	Residuos sólidos, fugas, pinturas envejecidas.
<u>Vertidos de residuos</u>	
Aire	Aerosoles de incineración de basuras
Aguas	Lixiviados de vertederos
Suelos	Compost, aguas residuales, deposición de aerosoles

ácidos nucleicos y sustituye al calcio en el esqueleto, y lo mismo ocurre con los compuestos

organometálicos como metilmercurio o tributilestaño, que son también específicos.

Tabla 5. Concentraciones normales y fitotóxicas de metales encontradas en hojas de plantas

Elemento	Rango normal	Rango tóxico
Pb	5-10	30-300
As(III)	0,02-7	5-20
Sb	0,0001-2	1-2
V	0,001-1,5	5-10
Cr	0,03-14	5-30
Ni	0,02-5	10-100
Cu	5,20	20-100
Ag	0,01-0,8	1-4
Zn	1-400	100-400
Cd	0,1-2,4	5-30
Hg	0,005-0,17	1-3

El cómo penetran los metales en los organismos y en la células es un problema de importancia particular para los estudiosos del medio ambiente. El punto de vista "clásico" de que las membranas son hidrofóbicas y los iones metálicos son hidrofílicos es una simplificación extrema ya que los iones metálicos pueden existir tanto en el medio ambiente como en los organismos en forma de una gran variedad de complejos de los que muchos pueden facilitar su penetración a través de las membranas celulares a una velocidad razonable y, una vez que han penetrado en el organismo o en la célula, van a encontrarse con otra amplia variedad de ligandos que son los que, en principio, van a determinar su destino final.

Las concentraciones intracelulares de metales esenciales se mantienen en niveles óptimos debido a mecanismos hemostáticos. En las células animales las concentraciones de los iones mayoritarios se controlan por mecanismos de bombeo con consumo de energía, mientras que los

metales traza esenciales se tamponan por almacenamiento o por sistemas de detoxificación. Algunos de estos sistemas son inducidos de manera que, cuando se ponen en marcha, parecen conferir una cierta tolerancia a niveles elevados de metales.

En los organismos puede considerarse que existen tres tipos principales de ligandos. En primer lugar, los aniones que actúan como "sumideros" atrapando a muy diferentes cationes en procesos de adsorción y coprecipitación. Estos aniones fisiológicamente activos pueden ser miembros de los sistemas tamponantes ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$), productos de excreción (uratos, etc.) o productos de rutas metabólicas ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, etc.).

Los gránulos intracelulares formados por fosfatos de calcio y magnesio de un diámetro de 0,5 a 0,2 μm son particularmente abundantes en crustáceos y moluscos. Estos gránulos se encuentran en el interior de las vesículas del retículo endoplasmático, usualmente en los tejidos del tracto intestinal y en el riñón que poseen un lumen abierto al exterior. Son prácticamente insolubles en disoluciones salinas y su solubilidad aumenta con la presencia de pirofosfatos, uratos y oxalatos. El análisis de estos gránulos revela la presencia de otros metales como aluminio, bario, cobalto, manganeso, plomo y zinc, y juegan un papel predominante en la detoxificación de metales pesados en percebes, almejas, vieiras y bigaros (3).

Un segundo tipo de ligandos está constituido por las denominadas proteínas reguladoras de entre las cuales el sistema mejor estudiado y caracterizado es el originado por las metal-tioneínas (Mts), un grupo de proteínas de bajo peso molecular (6 a 7 kD) únicas por su contenido en cisteína (22 al 33 mol %) y la escasez de restos de aminoácidos aromáticos. Las metalotioneínas se enlazan específicamente con de cuatro a doce átomos por molécula de metales como zinc, cobre, cadmio, mercurio y plata. Las metalotioneínas parecen estar generalizadas en todas las células eucarióticas y poseen grandes similitudes estructurales entre sí.

Las metalotioneínas y proteínas relacionadas, se han encontrado en numerosos animales marinos, desde erizos a mamíferos. Sin embargo, su identificación no está exenta de problemas. Uno de los principales reside en la degradación de las mismas por parte de las proteasas de las glándulas digestivas de los animales aunque puede reducirse el riesgo de degradación por varios medios como el tratamiento térmico, la adición de inhibidores de las proteasas o el uso de la cromatografía de cambio iónico al inicio del proceso analítico. Otros problemas son la contaminación de las metalotioneínas por parte de los metales presentes en otros compuestos del

animal, como el cobre de la hemocianina de los crustáceos, o por su propia oxidación.

Las metalotioneínas de cobre son extremadamente susceptibles de sufrir oxidación y cuando se encuentran en cantidades significativas pueden polimerizarse y acumularse en los lisosomas. Este efecto se detecta claramente en varias especies de peces que acumulan grandes cantidades de cobre en forma de metaltioneínas en los lisosomas terciarios. Este mecanismo se presenta también en muchos vertebrados, tanto para cobre como para otros metales, pero es mucho más acusado en invertebrados en los que representa el mecanismo preferente de detoxificación.

Finalmente, ha de reconocerse la posibilidad de que otras proteínas y productos e intermediarios de las diferentes rutas metabólicas puedan proteger "específicamente" de la acción de determinado metal. Así, por ejemplo, esta acción específica es la única explicación posible para el hecho de que en organismos procedentes de áreas altamente contaminadas, el Cd interferente no se acumule en células altamente especializadas como son aquellas encargadas del metabolismo del Cu en la síntesis de la hemocianina.

Estos conceptos de *complejación metálica general* y de *complejación metálica específica* subyacen en la mayoría de las explicaciones, no sólo, de la detoxificación sino, también, de la biomineralización.

Igualmente los mecanismos de acumulación metálica en los organismos son muy variados. En este sentido, como es sabido, la matriz de los lisosomas terciarios representa la parte insoluble e indigerible de las macromoléculas celulares y está formada por un pigmento lipoprotéico insoluble denominado lipofuccina. Los gránulos de lipofuccina se forman por la peroxidación de ácidos grasos poli-insaturados y aparición de enlaces cruzados con lípidos y proteínas. Esta peroxidación es catalizada por la presencia de Cu(II) y Fe(II). Además, cuando los lisosomas incorporan metalotioneínas de cobre o hierro, los metales pueden quedar libres por proteólisis o por aumento de pH, aumentando la peroxidación lipídica de forma que los metales quedan atrapados en la matriz entrecruzada de lipofuccina. Además del cobre y hierro, en la lipofuccina se pueden encontrar cantidades apreciables de aluminio, americio, arsénico, cobalto, plomo, plutonio y estaño.

Algunos de estos metales entran en los organismos animales a través de las células epiteliales, el manto o las branquias, por mecanismos de endocitosis formando vesículas que al

fusionarse con los lisosomas los inmovilizan sin pasar previamente al contenido celular.

Estos lisosomas terciarios son más abundantes en el epitelio de tejidos como el hepatopáncreas o el riñón que tienen un lumen en contacto con el exterior, y se pueden excretar por exocitosis.

Un caso particularmente claro de este mecanismo lo presentan los hemocitos de muchos invertebrados. Estas células son similares a las células macrófagas de los mamíferos. Tienen un comportamiento ameboide, moviéndose dentro y fuera de los tejidos y fagocitando materiales extraños, células muertas, proteínas desnaturalizadas, etc. Como muchos metales pesados están asociados a este tipo de materiales los hemocitos los acumulan en sus lisosomas y al ser células móviles pueden facilitar la excreción. En mamíferos y peces, los lisosomas terciarios se acumulan en el hígado y no son excretados con rapidez.

La inmovilización por parte de los lisosomas constituye el mecanismo principal de detoxificación no específica de muchos metales en animales expuestos a concentraciones altas de metales en el ambiente.

Los mecanismos de formación de los gránulos y el secuestro de metales a partir de la sangre son extremadamente complejos, mientras la velocidad de excreción varía mucho entre las diferentes especies, de tres días a seis meses.

Aunque es difícil generalizar acerca de la toxicidad metálica, un indicador de la toxicidad relativa de los metales viene dada por la LD_{50} . En la siguiente tabla (Tabla 6) se expresan los valores de LD_{50} encontrados para mamíferos y las dosis tóxicas y letales en la dieta humana (1).

Esta tabla ofrece una indicación de la toxicidad relativa de los diferentes elementos, pero está afectada por una variación considerable en la tolerancia de los diferentes individuos y, en el caso de las dietas, por la composición de la dieta. Las dosis inyectadas en ratas y otros mamíferos de laboratorio dan una comparación más precisa de la toxicidad. Según ella, el uranio y el isótopo 239 del plutonio son los elementos más tóxicos, seguidos por el cadmio y luego el selenio y el mercurio. En la dieta humana, el arsénico, el cadmio y el mercurio son los más tóxicos, pero los mecanismos hemostáticos normalmente aminoran los efectos de esta toxicidad.

En el hombre se conocen varios casos de intoxicaciones masivas producidas por metales pesados. Una de las más famosas fue producida por el vertido de mercurio en la bahía de Minamata. En dicha bahía se vertieron unas 80 toneladas de mercurio en el periodo que va desde

1932 hasta 1968 con el resultado de unas concentraciones en los sedimentos de varios cientos de microgramos por gramo y unas concentraciones en agua de mar de hasta 3,6 g/l. Diez años después del cese de las descargas, las concentraciones de mercurio en los sedimentos habían alcanzado los 100g/g. Unas 800 personas se vieron afectadas con más de 100 muertes comprobadas. Los síntomas de la intoxicación por mercurio en todos los mamíferos son similares: efectos neurotóxicos consistentes en daños en el sistema nervioso central, especialmente en el cortex visual y el cerebelo. Como consecuencia de ello se produce ataxia, constricción del campo visual, dificultades auditivas y dificultades en la pronunciación. Los efectos teratogénicos y embriotóxicos se han descrito en animales y pueden haber aparecido entre la población de Minamata. Los efectos genéticos sólo se han descrito para animales y para formas de vida inferiores, incluyendo mutaciones letales en los machos de las ratas, y cambios en las raíces de algunos vegetales. Los posibles efectos sobre la población humana vienen dados por una mayor frecuencia en la ruptura de los cromosomas en las poblaciones afectadas.

La intoxicación por cadmio está descrita debido a la aparición en Japón de la enfermedad denominada "itai-itai", endémica entre 1940 y 1965 en las orillas del río Zinzu. Los síntomas varían según la vía de penetración en el organismo. Por vía alimentaria, el primer síntoma de la enfermedad es el lumbago, seguido de fuertes dolores y fracturas óseas. Por la respiratoria aparecen enfisemas pulmonares, nefropatías y proteinuria.

Un hecho que no puede olvidarse es que elementos como arsénico, mercurio, cobalto, selenio, telurio, plomo y talio pueden metilarse en el medio ambiente por acción de enzimas segregadas tanto por microorganismos como por reacciones químicas abióticas. También existen posibilidades de metilación para el cadmio, indio, antimonio y bismuto. Como es obvio esta metilación afecta radicalmente al comportamiento del metal en el medio ambiente, a su biodisponibilidad y a su toxicidad.

Las bacterias capaces de provocar estas metilaciones pueden encontrarse en los sedimentos de ríos, lagos, aguas costeras, suelos y en el tracto intestinal de muchos animales, incluido el hombre.

El ejemplo más claro, y tal vez el más estudiado, es el del mercurio, para el que la forma más tóxica es la de monometil-mercurio ya que es un compuesto lipofílico que por ello se acumula en el tejido graso de los animales y que, además, es el único metal que muestra una bioacumulación clara a lo largo de las cadenas tróficas.

Tabla 6. Toxicidad relativa en mamíferos para los elementos en dosis inyectadas y dietas

Elemento	Dosis letal LD ₅₀ inyectada en mamíferos(mg/kg)	Dosis en dieta humana(mg/día)	
		Tóxico	Letal
Cs	1200	-	-
Be	4,4	-	-
Ba	13	200	3,7g
Ga	20	-	-
Tl	15	600	-
Ge	500	-	-
Sn	35	2000	-
Pb	70	1	10g
As	6	5-50	50-340
Sb	25	100	-
Se	1,3	5	-
Te	25	-	2g
Nd	125	-	-
V	-	18	-
Cr	90	200	3-8g
Mo	140	-	-
Mn	18	-	-
Co	50	500	-
Ni	110-220	-	-
Rh	100	-	-
Pt	23	-	-
Cu	-	-	175-250
Ag	5-60	60	1,3g-6,2g
Au	10	-	-
Zn	-	150-600	6g
Cd	1,3	3-330	1,5g-9g
Hg	1,5	0,4	150-300
U	1	-	-
²³⁹ Pu	1	-	-
Th	18	-	-

Comportamiento de los metales pesados en el medio ambiente

Cuando los metales pesados alcanzan el medio ambiente se comportan de diferente forma dependiendo del compartimento en que se encuentren.

a) Partículas de aerosoles en la atmósfera.

Pueden permanecer en suspensión durante períodos de tiempo variables que vienen determinados por el tamaño de las partículas, la velocidad del viento, la humedad relativa y las precipitaciones. El diámetro de las partículas que forman los aerosoles varía desde unos 5 nm a 20 μm . pero en la mayoría de los casos se encuentran en el rango de 0,1 a 10 μm . Las partículas de diámetro mayor de 10 μm suelen sedimentar rápidamente por efecto de la gravedad pero las de diámetro menor permanecen en la atmósfera durante períodos de 10 a 30 días, eliminándose por efecto de lavado con las precipitaciones, sedimentación por gravedad, impacto con otras partículas y en el caso de partículas muy pequeñas ($< 0,3 \mu\text{m}$) por sedimentación difusiva. En algunas circunstancias, tales como alta humedad, las partículas pequeñas pueden aglomerarse y formar partículas mayores que se depositan con mayor rapidez.

Durante los 10-30 días que un aerosol puede permanecer en la atmósfera puede ser transportado por los vientos a distancias de varios cientos de kilómetros dependiendo de la circulación de las masas de aire. Por estas razones se han encontrado altas concentraciones de Pb, Cd, Zn, As y Se en suelos del sur de Noruega cuyo origen se encuentra en las partículas procedentes de las zonas industrializadas de Europa que han sido transportadas largas distancias.

Mientras están suspendidas en el aire, esas partículas pueden ser inhaladas por los seres humanos y por los animales y, por tanto, pasar al torrente sanguíneo a través de los alvéolos pulmonares. Por ejemplo, los niños, por su baja estatura, tienen un mayor riesgo de inhalar partículas cargadas de plomo presentes en las emisiones de los motores de explosión de los vehículos automóviles.

Por otra parte, esas mismas partículas si caen sobre las plantas pueden ser consumidas con las verduras si no son lavadas exhaustivamente. Las partículas que caen sobre las plantas pueden también entrar en sus tejidos por absorción a través de las cutículas dependiendo de la humedad, del pH, del tipo de planta, etc.

Cuando las partículas de los aerosoles se depositan sobre el suelo, los metales interactúan con los constituyentes del mismo y pueden ser incorporados. Además, los metales

absorbidos por las plantas pasan también al suelo cuando las plantas mueren y sus tejidos se mineralizan.

b) Metales pesados en suelos

Los metales pesados afectan a todo el medio ambiente, pero su efecto es más duradero en suelos debido a la fuerte adsorción de muchos de ellos por los ácidos húmicos y las arcillas coloidales. La duración de la contaminación puede ser de cientos e, incluso, miles de años en muchos casos. Así la vida media del cadmio es de 15 a 1100 años, para el cobre 310 a 1500 y para el plomo de 740 a 5900, dependiendo del tipo de suelo y de sus parámetros fisicoquímicos. Es de destacar que si bien los compuestos orgánicos acaban siendo degradados a mayor o menor velocidad, los metales continúan estando presentes en los suelos aunque sus especies cambien con el paso del tiempo, las condiciones del suelo o la mineralización de la materia orgánica.

La extensión con que los iones metálicos son adsorbido por fenómenos de intercambio iónico y por adsorciones no específicas depende de las propiedades de cada metal (valencia, radio iónico, grado de hidratación, etc.) y de las propiedades del suelo tales como pH, condiciones redox, propiedades y concentraciones de otros metales y ligandos presentes en el suelo o en los líquidos en contacto, etc.

La selectividad de las arcillas y los óxidos e hidróxidos en suelos y sedimentos para metales bivalentes generalmente sigue el orden $Pb > Cu > Zn > Ni > Cd$ pero existen diferencias entre los distintos suelos y condiciones. De forma general, plomo y cobre tienden a adsorberse fuertemente mientras que cadmio y zinc lo hacen de forma más débil permaneciendo más disponibles para los seres vivos. También de forma general, casi todos los metales excepto el molibdeno, son más solubles y, por lo tanto, más biodisponibles a pH bajos, de forma que los problemas de toxicidad suelen ser más agudos en zonas de suelos ácidos.

c) Medio marino

Las partículas de aerosoles y los propios suelos, depositados directamente en el agua o arrastrados hacia los cursos de agua desde los lugares donde se han depositado, pueden reaccionar con los constituyentes del agua o pueden pasar a forma parte de los sedimentos, interaccionando con ellos de forma similar a lo que ocurre con los suelos.

La solubilidad de los iones metálicos depende de la concentración de aniones y agentes quelantes presentes en el agua, del pH, del estado de oxidación y de la presencia de sedimentos adsorbentes. Algunos iones metálicos se adsorben y coprecipitan con los óxidos e hidróxidos de hierro, manganeso y aluminio. Por ejemplo, con los óxidos de hierro coprecipitan manganeso, vanadio, cobre, zinc y molibdeno, con los óxidos de manganeso coprecipitan hierro, cobalto, níquel, zinc, plomo, etc.

Los carbonatos calcio y magnésico, ya sean originados a partir de fragmentos de rocas de suelos y sedimentos o por precipitación en el agua, también originan la coprecipitación de vanadio, manganeso, hierro, cobalto y cadmio.

Las arcillas presentes en suelos y sedimentos son responsables de la adsorción por procesos de cambio iónico y coprecipitación de vanadio, níquel cobalto, cromo, zinc, cobre, plomo, titanio, manganeso y hierro.

Los metales en disolución pueden ser absorbidos por la flora y fauna acuáticas y pueden causar toxicidad si la concentración es suficientemente alta. En este hecho, por ejemplo, se basa el uso del sulfato de cobre para controlar las explosiones de crecimiento de algas en lagos y reservas de agua.

En el agua de mar la concentración de 1 mg.kg^{-1} es, de forma general, el límite inferior para considerar un componente como mayoritario. Generalmente se hace un mayor hincapié en las concentraciones de metales disueltos, pues la contribución de los metales en forma particulada al total suele ser baja excepto en algunos ecosistemas como las aguas costeras, aguas profundas conteniendo partículas en suspensión o resuspendidas o en aguas influenciadas directamente por fuentes hidrotermales.

Las "fracciones disueltas" se definen de modo operacional como aquellas que atraviesan filtros de diámetro de poro situados entre $0,4$ y $0,5 \mu\text{m}$. Sin embargo, algunos estudios se han realizado sobre muestras sin filtrar y en otros casos con almacenamiento tras acidificación. Ello conduce a otro término operacional como es el de "metal total soluble" que en muchos casos se considera equivalente al de metal disuelto.

Desde la revisión realizada por Brewer (3) sobre los componentes metálicos minoritarios en el agua de mar es indudable que se ha progresado extraordinariamente en su determinación analítica y, consecuentemente, se ha avanzado en el conocimiento sobre su presencia y distribución

en los océanos. Las inconsistencias de los datos que se poseían hacia la mitad de la década de los 70 han sido ampliamente discutidas por Brewer y Spencer (4) y los trabajos posteriores han confirmado que muchos de los estudios realizados quedaban invalidados por la gran cantidad de errores cometidos tanto en la prevención de la contaminación de las muestras como en el propio muestreo y en el análisis.

Probablemente las mejores y más fiables revisiones sobre este tópico sean la realizadas por Burton y Stratham (6) y Bruland (7).

Los avances que se han producido en la química analítica de los elementos minoritarios así como la mayor atención que se ha dedicado a la prevención de la contaminación de las muestras, han permitido resolver y explicar diferentes tipos de distribución metálica en los océanos y en muchos casos se ha podido dilucidar la naturaleza de los procesos que controlan la distribución vertical de los mismos. En este sentido se han propuesto tres tipos básicos de distribución vertical:

C.1) Metales conservativos

Son metales que muestran sólo pequeñas diferencias en la mayor parte de las masas de agua oceánicas y que únicamente presentan diferencias apreciables en sectores marginales que están influenciados directamente por aportaciones externas de metales como son las desembocaduras de ríos, estuarios, glaciares, etc. Es decir, las concentraciones de estos metales sólo se alteran significativamente en las zonas donde existen procesos de mezcla con otras masas de agua, fuerte evaporación en zonas superficiales o con altos índices de precipitación.

Estas características son el reflejo de una baja reactividad geoquímica y de un alto tiempo medio de residencia en los océanos ($>10^5$ años) en relación con la escala de tiempo de los fenómenos de mezcla en los mismos.

Estos metales se comportan básicamente de igual forma que los constituyentes mayoritarios del agua de mar, pero no alcanzan sus concentraciones porque son menos abundantes en los materiales que les han servido de fuentes, como son las rocas de la corteza terrestre.

Este grupo está formado por metales alcalinos como litio, rubidio y cesio, metales que como el sodio y el potasio, mantienen su concentración prácticamente constante en todos los océanos. Los trabajos de Bruland (8) indican concentraciones medias a salinidades del 35‰ de $25 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ para litio $1,4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ para rubidio y $2,2 \text{ nmol.kg}^{-1}$ para cesio.

El comportamiento conservativo de estos metales sólo se pueden definir dentro de los límites de precisión que ofrecen los métodos analíticos y, de esta forma, las mayores variaciones que presenta el cesio frente al rubidio y el litio son achacables a una peor precisión y exactitud del método debido a la menor concentración a que se encuentra.

El talio(I) recuerda a los metales alcalinos en sus propiedades químicas y probablemente sea el metal en este estado de oxidación el que explique su comportamiento aparentemente conservativo. La concentración media de talio es de 69 pmol.kg^{-1} para las aguas del Atlántico Norte y los océanos Pacífico Norte y Sur, con variaciones considerables (59 a 78 pmol.kg^{-1}) pero comparables con la variabilidad de la metodología analítica.

Los metales que forman oxoaniones estables en disolución acuosa también tienden a tener reactividades geoquímicas bajas. Así, por ejemplo, para el molibdeno se ha podido demostrar que se ajusta sobradamente a esas características conservativas si bien la precisión de los datos hace que no se puedan detectar variaciones pequeñas en su concentración.

Otro metal que muestra un comportamiento conservativo es el uranio probablemente debido a la capacidad del uranilo para formar complejos con el carbonato. Sin embargo, la detección de pequeñas variaciones, del orden del 1% superiores para el Océano Pacífico sobre las de Océano Atlántico, hace que se le considere como un metal situado en el límite de lo conservativo.

Un comportamiento bastante inusual es el que ofrecen las especies metiladas del germanio, monometil y dimetilgermanio, que muestran comportamientos conservativos en perfiles oceánicos de zonas muy alejadas entre sí con diferentes concentraciones pero prácticamente constantes con la profundidad. El origen de estas especies se desconoce por el momento y su marcada estabilidad contrasta con la de otras especies metiladas de metales que se han encontrado sólo como resultado de actividad biológica.

C.2) Metales reciclables

En este grupo se incluyen metales que muestran un alto grado de correlación positiva con los micronutrientes - fosfatos, nitratos o sílice disuelta- y se caracterizan por una disminución de sus concentraciones en aguas superficiales con respecto al resto de la columna de agua para la mayor parte de los océanos. Las correlaciones de los metales traza con esos constituyentes

biológicos esenciales reflejan sus relaciones con los flujos de material particulado de origen biológico. Estos flujos, condicionados inicialmente por la productividad primaria, se transmiten de la zona eufótica a zonas de aguas más profundas, donde se incorporan de nuevo a las masas de agua durante la descomposición microbiana del material orgánico o de la disolución de las fases minerales tales como sílice biogénica y carbonato cálcico producidos originariamente como materiales del esqueleto de organismos de las capas someras del océano.

Los metales que presentan este tipo de comportamiento no son sólo los relacionados específicamente con el metabolismo sino, también, aquellos que están relacionados con la materia orgánica a través de su afinidad por ligandos o por las fases minerales biogénicas. Tienen tiempos intermedios de residencia en los océanos y están marcadamente influenciados por los procesos biológicos. Muestran cambios importantes en sus perfiles de concentración con la profundidad.

El primer metal para el que se demostró una distribución altamente correlacionada con la de los nutrientes fue el cadmio (9), un elemento sin función biológica conocida pero con una afinidad evidente por el material biogénico particulado. Los perfiles del cadmio disuelto muestran una afinidad evidente con los datos correspondiente al fosfato en el Pacífico Norte y Atlántico Norte. Presenta una acusada disminución de las concentraciones en aguas someras (10), seguida de un rápido incremento hasta la región de la termoclina y luego un ligero descenso hasta concentraciones estables en aguas profundas. Un comportamiento similar ha sido encontrado por Collado y col. para aguas cercanas a las Islas Canarias (11).

Los elevados coeficientes de correlación (0.992) de las concentraciones de cadmio con las de fosfato han sido interpretados como una indicación de que los tejidos blandos actúan como transportadores mayoritarios en la zona eufótica. Coherentemente con este comportamiento, en las zonas de afloramiento de aguas profundas, se produce un enriquecimiento inusual de ambas especies desde valores de $0,0014 \text{ nmol.kg}^{-1}$ en mar abierto hasta $0,16 \text{ nmol.kg}^{-1}$ en zona de afloramiento (12).

Se han encontrado mayores dificultades para la obtención de datos precisos para el zinc en aguas oceánicas debido fundamentalmente a los grandes problemas que plantea la prevención de la contaminación de las muestras, de forma que los datos sobre este elemento ofrecen una dispersión bastante acusada. Aún así se ha comprobado que este metal sigue una conducta similar a la del cadmio con pequeñas concentraciones en aguas someras centrooceánicas y un aumento hacia las

profundidades de la termoclina. Sin embargo, su distribución está más relacionada con la de la sílice disuelta que con la del fosfato, con concentraciones que aumentan gradualmente con la profundidad sin un máximo o una estabilización hasta que se alcanzan los 2000 m de profundidad, lo que sugiere que la mayor parte del transporte se realiza por medio del material esquelético aunque es posible que existan otros sistemas de transporte con contribuciones significativas. En esta línea se encuentra el germanio, con variaciones aún más próximas a las de la sílice (13).

El níquel también muestra un comportamiento similar al de los nutrientes, pero con una disminución en superficie menos marcada que el cadmio, zinc y germanio. Las concentraciones son mayores, alrededor de 11-12 nmol.kg⁻¹, en aguas profundas del Océano Pacífico Norte (14) que las encontradas en aguas profundas del Atlántico Norte que rondan los 6 nmol.kg⁻¹.

La concentración del cobre está influenciada por un mayor número de procesos que afectan a su distribución y refleja un comportamiento similar al de los nutrientes en las aguas superficiales con concentraciones inferiores a las encontradas en aguas profundas. Sin embargo, en las aguas profundas existen procesos que retiran cobre de las masas de agua por asociación con el material particulado, procesos que de forma general conducen a distribuciones contrarias a los metales reciclables.

El vanadio no muestra variaciones sistemáticas que induzcan la sospecha de un comportamiento como metal reciclable, sin embargo, cuando las concentraciones se estandarizan con las medidas de salinidad al valor de 35⁰/₀₀, aparecen variaciones significativas desde la superficie hasta las zonas profundas. Además, este comportamiento reciclable está confirmado por las variaciones interoceánicas que aparecen estrechamente correlacionadas con el fosfato. Aunque sería de esperar un comportamiento conservativo debido a la formación del oxoanión vanadato y un flujo bajo asociado a las partículas, son detectables las consecuencias del comportamiento de reciclado.

C.3) Metales no conservativos o de deshecho.

En este grupo se incluyen aquellos elementos que son marcadamente no conservativos y tienen tiempos de vida media cortos en los océanos, tiempos inferiores a 10³ años. Por lo tanto, sus concentraciones disminuyen rápidamente al aumentar la distancia a las fuentes, las cuales

pueden estar en las fronteras del océano con la atmósfera, el lecho marino, la litosfera continental o en el seno del propio océano.

En general, el comportamiento de los metales no conservativos queda perfectamente ilustrado por el caso del aluminio. Este metal se hidroliza fuertemente y es altamente reactivo frente al material particulado. Las concentraciones en las aguas profundas del Atlántico Norte se encuentran en el rango de 25-30 nmol.l⁻¹. Las variaciones con la profundidad son complejas, mostrando diferencias regionales y variaciones temporales en la zona superficial. Sin embargo, algunas características permanecen relativamente constantes, como son unas concentraciones superficiales relativamente altas seguidas de una disminución generalizada centrada en los 1400m y un posterior incremento a profundidades superiores. La zona de enriquecimiento superficial parece estar directamente relacionada con los aportes atmosféricos de aluminio en forma particulada mientras que las concentraciones altas en aguas profundas provendrían de los aportes de la cuenca oceánica en los lugares donde las corrientes marinas entran en contacto con la corteza oceánica.

La distribución del manganeso en aguas oceánicas refleja, al igual que el aluminio, una reactividad elevada con el material particulado y, como consecuencia, unos tiempos de residencia en la masa de agua cortos. Sin embargo, su química es más compleja ya que sufre cambios de estados de oxidación cuando entra en contacto con ambientes oxidantes o reductores. Bajo las condiciones que prevalecen en presencia de oxígeno libre, las consideraciones termodinámicas indican que la especie mayoritaria debe ser el Mn(IV), especie con una solubilidad muy pequeña. Bajo condiciones reductoras, sin embargo, el Mn(II) pasa a ser la especie más estable y el elemento se hace mucho más soluble. La oxidación de Mn(II) a Mn(IV) se produce en la superficie de las partículas, de forma que en los regímenes oceánicos la desaparición de Mn(II) debido a su oxidación a Mn(IV) y su posterior adsorción sobre las partículas es bastante lenta. Así, sus concentraciones en las masas de aguas profundas permanecen constantes durante largos períodos de tiempo.

La distribución vertical general del manganeso responde a unas concentraciones altas en superficie seguidas de una disminución al aumentar la profundidad y, con frecuencia, se presenta un mínimo en la zona de la termoclina.

Las concentraciones superficiales altas responden a la inyección de manganeso en las zonas costeras oceánicas a partir de los ríos y de sedimentos reductores, aunque también existe un aporte

sustancial de manganeso procedente de la atmósfera en zonas alejadas de las costas. Además, se suelen encontrar anomalías en la distribución del manganeso en zonas próximas a fuentes hidrotermales submarinas.

El comportamiento del hierro es similar, hasta cierto punto, al del manganeso pero la oxidación del Fe(II) a Fe(III) es más fácil que la del Mn(II) a Mn(IV). La alta afinidad del hierro disuelto hacia el material particulado (15, 16) hace que el tiempo medio de residencia se estime en 1-20 años. El hierro(II) se encuentra en concentraciones altas en fluidos hidrotermales y también en ambientes anóxicos y se puede formar por reducción en las capas superficiales del océano.

Sus bajas concentraciones en aguas oceánicas (14) y la presencia del elemento como contaminante en muchos aparatos de muestreo hace particularmente difícil su análisis de forma que existen pocos datos realmente fiables. Los datos de concentraciones hallados en estuarios, aguas costeras e, incluso, en aguas oceánicas suelen incluir una considerable contribución de hierro coloidal que no es eliminado por filtración, aunque entra en la definición operacional de metal disuelto al pasar a través de los filtros ya mencionados.

La adquisición de datos precisos sobre las concentraciones de plomo ha sido uno de los mayores avances conseguidos con la aplicación de las "metodologías limpias" desarrolladas a partir de los años 70.

La distribución vertical típica encontrada en varios estudios (17) refleja la influencia del transporte atmosférico del plomo producido por fuentes antropogénicas hacia las aguas someras, con concentraciones de alrededor de 130 pmol.kg^{-1} , y su penetración hacia las capas subsuperficiales y profundas del océano donde se han detectado concentraciones de 20 a 25 pmol.kg^{-1} .

Hasta hace algunos años las metodologías analíticas han ido encaminadas, de forma general, a la medida de la concentración conjunta de las varias especies químicas de los metales presentes en las muestras de agua filtradas, con diferenciación, sólo en algunos casos, entre los diferentes estados de oxidación de los mismos.

Sin embargo, no puede olvidarse que en muy pocas ocasiones los metales están presentes de forma simple como cationes libres y que lo más general es que se encuentran formando complejos con ligandos tanto orgánicos como inorgánicos presentes en el agua de mar.

Una gran parte de la información existente hoy día sobre la especiación de los metales en el

medio marino proviene de modelos teóricos y de aproximaciones analíticas que dan información sobre la extensión con que se produce los procesos de complejación, más que de la existencia de complejos específicos.

El papel de la materia orgánica en la complejación de metales se ha estudiado sobre todo para el caso del cobre (18, 19).

La evaluación de la complejación de metales por parte de ligandos inorgánicos se ha fundamentado, en el pasado, en el estudio de las asociaciones ión-ligando en base al conocimiento de sus constantes de equilibrio. Estos estudios muestran una fuerte dependencia de los valores de las constantes de equilibrios seleccionadas a partir de la bibliografía al respecto, obtenidas en el laboratorio y que, con mucha frecuencia, no coinciden en la fuerza iónica del estudio con la correspondiente al agua de mar, y del número y naturaleza de los complejos que se hagan intervenir en los cálculos.

Algunos de esos estudios indican que en el caso del Al(III) la especie mayoritaria es el $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dudándose si el $\text{Al}(\text{OH})_3$ es una especie significativa (20). Por el contrario para el Fe(III) es el hidróxido $\text{Fe}(\text{OH})_3$ la especie significativa en tanto que el $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ sólo representa menos del 5% del total. Sin embargo, de acuerdo con Zafiriou y True (22) el proceso de interconversión entre estas dos especies es rápido en el medio marino.

En el caso del cromo existe un marcado cambio de estados de oxidación entre las capas óxicas y anóxicas marinas. Así, el Cr(VI) es prácticamente la única especie en la capa óxica superior en tanto que el Cr(III) se convierte en la especie predominante en las capas anóxicas. Al tiempo, se observa un descenso en la concentración total de cromo disuelto y un aumento del particulado en las capas anóxicas, lo que está de acuerdo con el hecho de que el Cr(III) es más fácilmente adsorbido por las partículas que el ión cromato más soluble. Tanto en la zona óxica como en la anóxica, las especies hidrosolubles de Cr(III) son las predominantes.

Los iones libres son las especies mayoritarias para Co(II), 54%, Ni(II) 53%, y Fe(II) 75% siguiéndoles en importancia los respectivos complejos clorurados (MCl^+), 31, 31 y 4%, respectivamente.

En el caso del Mn(II) y en aguas marinas bien oxigenadas, la única especie significativa es el MnO_2 aunque los modelos de Morgan y Sibley (22) y de Lu y Chen (23) indican que las especies más significativas son los clorocomplejos con la presencia relativamente significativa del

cación libre, cation libre que es la especie predominante según el modelo de Mantoura *et al.* (24).

Tabla 7.- Distribución porcentual de las distintas especies inorgánicas del Pb(II) en el medio marino

Ref	PbCl ₂	PbCl ⁺	PbCl ₃ ⁻	PbCl ₆ ²⁻	Pb(OH) ⁺	Pb(OH)Cl	Pb(CO ₃) ₂	Pb(CO ₃)Cl
25	42	19	9	-	10	9	-	-
26	11	7	-	-	-	-	55	10
22	-	-	-	29	-	-	65-68	-
23	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 8.- Distribución porcentual de las distintas especies inorgánicas del Zn(II) en el medio marino

Ref	Zn ²⁺	ZnCl ₂	ZnCl ⁺	Zn(OH) ⁺	Zn(OH) ₂	Zn(OH)Cl	ZnCO ₃	ZnSO ₄
25	16	15	44	2	-	13	3	2
20	55	-	31	2	-	-	6	6
24	47	20	10	<1	<1	-	4	10
29	6	10	5	0,1	72	-	2	2
23	30	18	7	-	30	-	-	4

Para los iones Pb(II), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) las Tablas 7, 8, 9 y 10 indican las especies más significativas según los diferentes modelos propuestos.

En cualquier caso, según Dryssen y Wedborg (25) uno de los principales problemas de que adolecen los modelos de especiación propuestos es de la no inclusión de especies complejas mixtas en los mismos.

Para los metales alcalinos traza las formas libre constituyen más del 90% de las concentraciones totales, alcanzando el 99% para el litio.

Tabla 9.- Distribución porcentual del Cd(II) entre sus clorocomplejos en el medio marino en el medio marino

Ref	CdCl^+	CdCl_2	CdCl_3^-	CdCl_4^{2-}	CdCl_6^{4-}
25	29	38	28	-	-
20	34	51	12	-	-
29	28	30	26	9	-
23	57	15	9	10	9

Tabla 10.- Distribución porcentual del Cu(II) entre sus especies inorgánicas principales

Ref	Cu^{2+}	CuOH^+	Cu(OH)_2	CuCl^+	Cu(OH)Cl	CuCO_3
25	0,7	4	-	6	65	22
20	17	22	-	10	-	49
30	0,3	1	94	0,4	-	4

Los resultados, como es natural, presentan grandes incertidumbres en términos de interpretación de los procesos bioquímicos en el medio marino, pero existe evidencia de que el crecimiento de los microorganismos está relacionado con la actividad del ión libre y no con la concentración total.

Las interacciones entre los metales disueltos y la fracción particulada tiene una influencia considerable no sólo en las propiedades superficiales de las partículas sino también en la especiación química del metal en disolución. Lee (32) y Edmond (33) atribuyen la diferencia de comportamiento entre Te(VI) y Se(VI) a su diferente especiación, estando presente el Te(IV) mayoritariamente como Te(OH)_6 más que como oxianión caso del Se(VI).

Los aspectos de la especiación química también son relevantes en el diseño de los procesos analíticos para metales traza y la interpretación de los resultados analíticos. Existe la posibilidad de que métodos destinados a medir concentraciones totales de metales en agua de mar no den cuenta

de metales fuertemente complejados. Bruland y col. (13) compararon métodos usando diferentes tratamientos iniciales y métodos de concentración y determinación para cobre, cadmio y plomo en muestras de agua de mar de diferentes ambientes. Los resultados indican que los métodos de separación que utilizan ligandos complejantes y realizan las determinaciones por espectrofotometría de absorción atómica dan información sobre el contenido total disuelto, desplazando los ligandos existentes en las muestras.

d) Aguas costeras.

Las aguas costeras reciben inyecciones de ríos que en ellas desembocan con concentraciones de metales normalmente superiores a las que contiene el agua de mar y en el caso de ríos contaminados y que son aún mucho mayores. Los procesos de mezcla de estas aguas con las oceánicas van a condicionar las concentraciones encontradas en muchos medios costeros. Sin embargo, existen otros muchos factores como son la influencia de los vientos, y las interacciones entre las especies disueltas y la materia particulada, los procesos de resuspensión de sedimentos, etc. que pueden alterar de forma importante las concentraciones.

Así, Tankere y col. (34) han encontrado que solo aparecían concentraciones de cobre y níquel superiores a las del mar abierto en las proximidades de las desembocaduras de los ríos, mientras que para el zinc y el cadmio las mayores concentraciones se encontraban en las aguas próximas a los sedimentos, probablemente relacionadas con la redisolución de los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso en ambientes reductores, a pesar de que el transporte y recirculación por parte del material biogénico también era importante en algunas épocas del año.

Un aspecto importante en nuestras islas es el uso extendido de emisarios de aguas residuales submarinos, Fig 1.

La influencia de los metales traza presentes en los efluentes de aguas residuales sobre la ecología de los ambientes costeros es una de las mayores preocupaciones de los gestores de política medioambiental. Sin embargo los resultados de los estudios de diferentes autores no ofrecen resultados uniformes sobre el impacto del aporte de metales producido por estos vertidos. Las concentraciones de los efluentes de aguas residuales pueden ser lo suficientemente altos como para incrementar los niveles de los sedimentos costeros y causar concentraciones anormalmente altas en los organismos bentónicos asociados a ellos. La gestión racional de los tratamientos de

aguas residuales se ve dificultado por el desconocimiento de los mecanismos que controlan la distribución de los elementos traza en las aguas costeras y estuarios. Esta distribución se ve fuertemente influenciada por los procesos de floculación que sufre una fracción importante de los metales asociada a los efluentes y que pasan rápidamente a formar parte de los sedimentos, sufriendo posteriores redistribuciones tanto hacia la columna de agua como hacia los organismos (33). En la Tabla 11 se presentan la situación y caudales de los principales emisarios de aguas residuales urbanas e industriales presentes tanto en zona de estudio como los de zonas próximas cuyos vertidos puedan afectarla según la dirección de la Corriente de Canarias.

Tabla 11.- Situación y caudales de los principales emisarios de aguas residuales de la costa sur de Tenerife.

Municipio	Situación	Tipo de agua	Caudal m ³ h ⁻¹
S/C de Tenerife	Añaza	Urbana	41
S/C de Tenerife	Cepsa	Industrial	400
S/C de Tenerife	Los Llanos	Urbana	2970
S/C de Tenerife	Urb. Acorán	Urbana	2,01
Candelaria	Unelco. Las Caletillas	Industrial	8812
Candelaria	San Blas	Urbana	182
Güimar	Polígono Industrial	Industrial	1655
Arico	Urb. Casablanca	Urbana	90
Arico	El Porís	Urbana	86
Granadilla	Unelco	Industrial	33300
Granadilla	El Médano	Urbano	151
Granadilla	Pta. La Batata	Urbana	456
Arona	Las Américas	Urbana	913
Arona	Playa de Los Cristianos	Urbano	150
Arona	Muelle de Los Cristianos	Urbano	207
Adeje	Urb. Sueño Azul	Urbana	913
Adeje	Playa de Troya	Urbana	86
Guía de Isora	Playa de San Juan	Urbana	57

Los estudios realizados en distintas zonas de vertidos de aguas residuales ofrecen diferentes resultados dependiendo de las características particulares de cada zona y del tiempo transcurrido desde el momento del inicio del vertido. Así, los estudios de Langston (36) cerca de emisarios situados en la costa de California muestran unos factores de enriquecimiento de alrededor de 200 con respecto a los valores de fondo. Sin embargo, aunque químicamente puede ser fácil distinguir la presencia de contaminación en estos ambientes y para algunos metales tales

como Ag, Cd y Cu se observe frecuentemente la presencia de bioacumulación, las evidencias de efectos perjudiciales sobre los organismos vivos suelen ser limitadas.

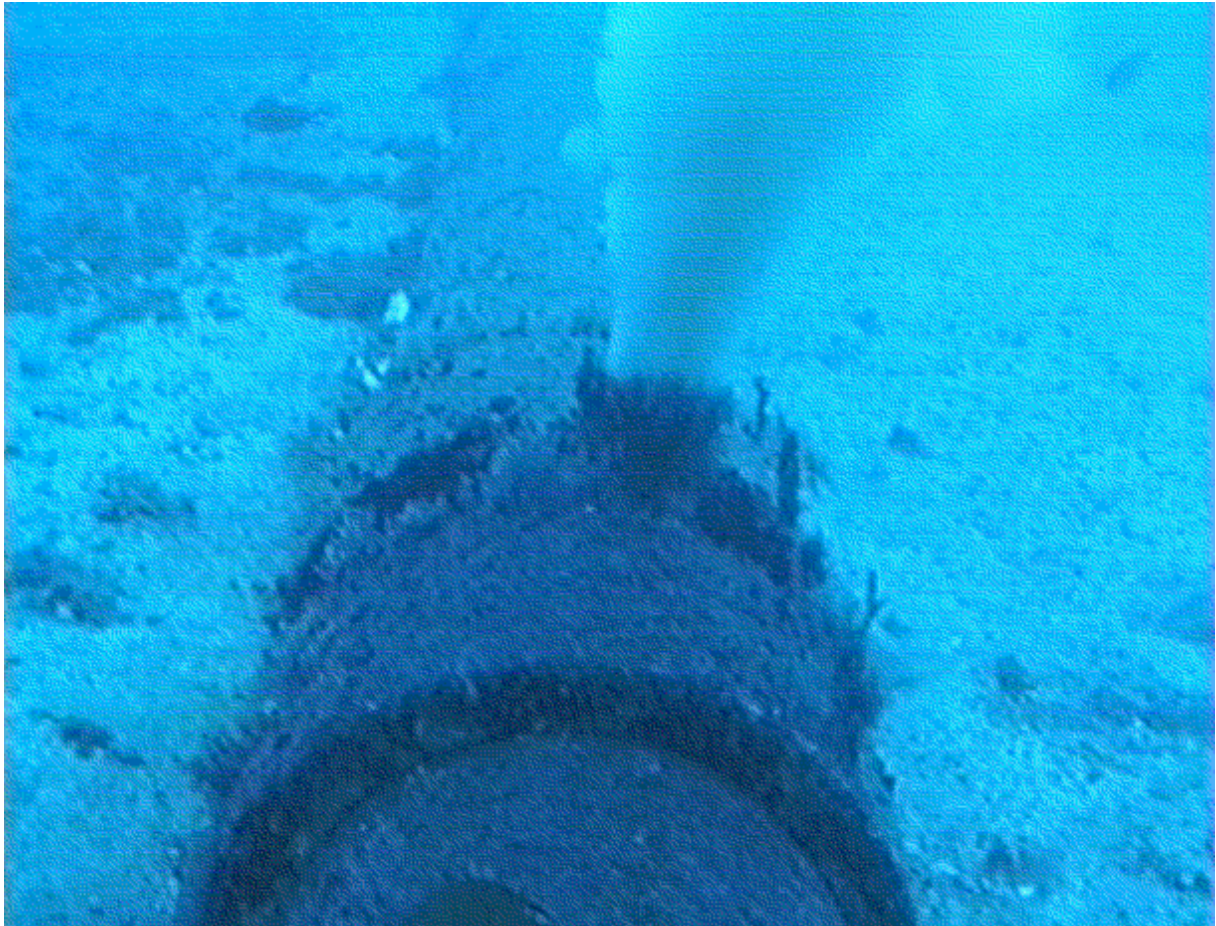


Fig 2.- Salida de un emisario de aguas residuales

Huh y col. (37) estudiando los vertidos procedentes de la ciudad de Los Ángeles, llegaron a la conclusión de que entre un 12% y un 20% de los metales descargados a través del vertido eran retenidos localmente mientras que el resto se dispersa ampliamente, conclusión apoyada por la presencia de metales de origen antropogénico en puntos de muestreo alejados del vertido.

Por otra parte, Gray y col. (38) estudiando vertidos en Sydney, no encontraron efectos significativos sobre las concentraciones de metales en sedimentos y los niveles encontrados fueron similares a los niveles de fondo muy por debajo de los considerados tóxicos para la mayoría de los organismos bentónicos.

Haynes y col. no encontraron impactos significativos (39) o encontraron impactos

pequeños (40) en las concentraciones de metales en los sedimentos de las costas próximas a Melbourne sometidas a descargas de aguas residuales.

e) Organismos

Los metales traza son tóxicos para los organismos acuáticos y se acumulan de forma significativa en las especies marinas y de estuarios. Esto ha incrementado la preocupación con respecto a los efectos negativos que pueden provocar sobre los recursos costeros y sobre el perjuicio potencial que pueden causar a la salud humana debido a la ingesta de productos de origen marino.

Tabla 12. Contenido en metales pesados en diferentes tejidos de cetáceos
($\mu\text{g/g}$ peso húmedo)

Especie	Tejido	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Ref.
<i>Balaenoptera edeni</i>	Riñón	3,97	-	-	7,94	26,40	0,79	41
<i>Tursiops truncatus</i>	Hígado	-	-	-	6,8-232,4	79,7-721,6	Ld-1,7	42
	Riñón	-	-	-	7,2-33,4	86-175,7	Ld-6,4	
	Músculo	-	-	-	1,9-9,1	60,2-185,4	Nd	
<i>Globicephala melas</i>	Hígado	-	-	-	-	-	1,5-167	43
	Riñón	-	-	-	-	-	1,6-194	
<i>Physeter macrocephalus</i>	Hígado	0,11	0,79	0,39	2,3	34	30	44

Ld=límite de detección, Nd= no detectado

Así, diversas investigaciones se han orientado hacia la determinación de metales pesados en peces y a la observación de las variaciones de estos metales durante periodos más o menos largos de tiempo (45, 46) o a la comparación de los contenidos entre zonas virtualmente libres de contaminación y zonas probablemente contaminadas (47,48).

Sin embargo no son los peces los únicos animales marinos que se pueden ver afectados por procesos de acumulación de metales pesados. Algunas especies de mamíferos marinos, principalmente los cetáceos, han sido objeto de estudio debido tanto a la reducción del número de

ejemplares como a la determinación de las causas que provocan que estos animales queden varados en las playas. Los resultados de algunos de esos estudios realizados en cetáceos se muestran en la Tabla 12.

Es de destacar que las muestras disponibles de estos animales se reducen, en la mayor parte de los casos, a aquellos ejemplares varados y que son localizados con la suficiente rapidez como para que el muestreo sea válido.

Un caso similar es el de las tortugas marinas, con unas poblaciones en retroceso y con el telón de fondo de la contaminación marina como una de las causas de su descenso. Sakai y col. (49) han desarrollado un método para evaluar el contenido en metales pesados de varias especies de tortugas adultas (*Careta careta* y *Chelonia mydas*) en función del contenido en metales presente en la yema de los huevos depositados en las playas. De esta manera se podría realizar un seguimiento sin necesidad de sacrificar al animal.

Por todo ello se han establecido programas de vigilancia para establecer las tendencias tanto espaciales como temporales en la abundancia y biodisponibilidad de metales en estuarios y otras aguas costeras.

Esos estudios pueden realizarse sobre la cuantificación de metales en aguas, en los sedimentos o en organismos. Se acepta, de forma general, que el análisis de metales en agua sufre de varias desventajas. Por una parte las concentraciones de metales en agua de mar son bastante bajas y son difíciles de cuantificar y, por otra, hay que evitar contaminaciones por parte de los objetos que se utilizan en el muestreo. Por otra parte no existen relaciones definitivas entre los metales presentes en las partes soluble y particulada del agua y sus biodisponibilidades para los organismos.

Como resultado de los problemas que se encuentran para el análisis de metales en agua de mar, el uso de organismos se aplica ampliamente en programas de vigilancia de aguas costeras.

Los organismos empleados para cuantificar la abundancia de contaminantes o la biodisponibilidad por medio de la concentración de metales en sus tejidos se denominan organismos bioindicadores, organismos sentinela o biomonitores.

El uso de un organismo como bioindicador de metales en aguas costeras requiere que la contaminación ambiental existente sea reflejada por las especies biodisponibles de esos metales.

Además un organismo bioindicador debe cumplir varios requisitos (50):

Los bioindicadores deben ser animales fijos, sedentarios o de mínima movilidad, para que sean representativos del área de estudio.

Los bioindicadores deben tolerar cantidades altas de contaminantes y variaciones elevadas de salinidad además de permitir estudios de cinéticas en el laboratorio.

Deben ser abundantes en las zonas de estudio, fáciles de identificar y muestrear y deben proveer una cantidad de tejido suficiente para analizar los contaminantes de interés.

Ha de existir una correlación simple entre la concentración media de contaminante en el ambiente y la encontrada en tejidos del bioindicador. Además esta correlación no debe cambiar con el lugar de estudio.

Desafortunadamente pocos organismos cumplen todas estas propiedades simultáneamente, y es frecuente que un organismos sólo sea un bioindicador apropiado para uno o varios metales debido a la existencia de mecanismos hemostáticos que regulan los contenidos en los tejidos.

De entre todos los organismos que se han utilizado con mayor éxito como indicadores destacan los moluscos bivalvos y entre ellos los mejillones ya que reúnen toda una serie de características apropiadas para ser utilizados como bioindicadores, como son las de ser organismos sésiles, tener una amplia distribución por todos los mares, ser abundantes y fáciles de muestrear.

Así se han puesto en marcha varios programas de vigilancia de aguas costeras a gran escala basados en mejillones de las especies *Mytilus edulis* y *Mytilus californianus*, además de las ostras *Crassostrea virginica* y *Ostrea sandvicensis* (50, 51, 52, 53, 54) y otros moluscos bivalvos (46, 55, 56, 57, 58, 59), además de una gran cantidad de estudios locales (59, 60, 61, 62) y varios estudios de intercomparación entre laboratorios (63,64). Los resultados de algunos estudios se encuentran en la Tabla 13.

Como resultado de los estudios de larga duración destaca una disminución de los contenidos de cadmio, hidrocarburos clorados y compuestos de butilestaño en Estados Unidos, disminución que parece ir pareja con las restricciones gubernamentales mientras que el resto de los contaminantes del estudio no muestran tendencias claras de disminución. Sin embargo ninguno de los 18 contaminantes estudiados ha aumentado sus concentraciones en el estudio (50).

Una atención menor, aunque no despreciable, han recibido las algas marinas como indicadores de contaminación por metales pesados. Las algas concentran varios cientos de veces (66) los metales pesados presentes en el agua de mar, reflejando las concentraciones de las formas disueltas (67). La amplia distribución que tienen muchas de ellas a lo largo de las costas de los océanos y la abundancia y facilidad de muestreo las hacen organismos apropiados para ser usados como bioindicadores (Tabla 14).

Otros organismos, principalmente herbívoros han sido utilizados también como indicadores de contaminación por metales pesado. Entre ellos destacan los erizos, las lapas, y los caracoles. En la Tabla 15 se incluyen las concentraciones determinadas en algunos de estos estudios. Frente a los organismos anteriores, estas especies adolecen de una falta estudios avanzados sobre los mecanismos de acumulación, posibles adaptaciones a concentraciones altas de metales, hemostásis, etc, solamente abordables con estudios de laboratorio.

Tabla 13. Concentraciones de metales pesados en especies de moluscos bivalvos. ($\mu\text{g/g}$ peso seco)

Pb	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd	Especie	Ref.
4,0	2,1	71	1930	2,4	4,8	38	-	190	7,5	<i>Laternula elliptica</i>	56
0.91-2.7						10.1-18.6		103.6-231.8	0.43-0.99	<i>Arctica Islandica</i>	57
-	0,31	-	70	-	0,34	21	-	18	-	<i>Chamelea gallina</i>	58
-	-	-	-	-	1,4-3,22	6,4-7,2	-	76-127	<0,18	<i>Donax deltooides</i>	59
0.88-2.50	0.72-1.96	-	132-336	0.38-0.63	-	7.39-10.5	-	66.7-117	23.5-41.6	<i>Mytilus edulis</i>	61
-	0.6-2.8	12.5-19.6	557-953	0.7-1.7	0.6-1.8	0.6-2.8	-	61.4-130	1.7-3.0	<i>Mytilus edulis</i>	69
62-463	1.08-3.89	25-100	559-3010	1.4-17.7	5.3-13.9	16-365	1.1-185	606-1600	0.60-3.37	<i>Scrobicularia plana</i>	68
-	-	-	661-1984	-	-	16.8-32.1	-	377-692	0.19-1.13	<i>Macoma balthica</i>	72
30-105	0.94-2.74	5.2-35.4	152-401	0.02-1.07	0.9-3.5	3.9-13.6	0.10-0.55	57-199	0.84-2.64	<i>Mytilus edulis</i>	68
4.7-15.6	1.34-2.46	6.2-44.6	406-991	1.28-2.93	34-62	5.2-27.2	0.11-6.5	46-66	0.48-1.04	<i>Cerastoderma edule</i>	68
15	1.89-3.30	19-24	502-1540	3.7-6.8	6.9-7.9	96-615	19-128	510-1160	0.21-0.85	<i>Macoma balthica</i>	68
0,44-0,64	-	-	-	-	0,96-1,33	0,38-2,29	-	-	0,77-1,93	<i>Pinctata radiata</i>	53
0.09-1.46	1.73-10.7	-	369-3400	-	1.34-2.15	112-866	-	1050-4380	0.35-2.57	<i>Crassostrea rizophorae</i>	70
2.03-2.91	2.13-3.53	-	249-419	-	1.82-3.01	5.66-8.06	-	182-226	2.49-4.82	<i>Mytilus californianus</i>	73
0.25-1.44	2.38-4.96	-	253-277	-	1.25-2.90	7.58-19.7	-	4000-4010	0.24-0.26	<i>Isognomon alatus</i>	70
0.73	1.66	-	50.9	-	1.57	3.08	-	22.9	0.30	<i>Codakia orbicularis</i>	70
0.30	4.15	-	1080	-	4.91	14.1	-	51.4	0.04	<i>Tellina fausta</i>	70
-	-	0,07-14,5	0,12-60,2	-	-	0,83-4,72	-	20,5-25,5	-	<i>Mytilus chilensis</i>	63
0.8-2.08	0.10-0.69	0.65-1.84	11.0-89.5	0.04-0.09	0.15-0.58	0.88-2.94	-	18.7-71.3	0.11-0.36	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	71
0,88-2,50	0,72-1,96	-	132-336	0,38-0,62	-	7,39-10,5	-	66,7-117	1,20-2,34	<i>Mytilus edulis</i>	61
10,6-18,6	-	-	-	-	0,94-1,33	1,01-1,18	-	-	1,85-3,16	<i>Pinctada radiata</i>	53
1,2-60	-	-	-	-	-	3,85-15,0	-	65-125	2,9-7,2	<i>Crenomytilus grayanus</i>	62

Tabla 14. Concentraciones de metales pesados en algas. ($\mu\text{g/g}$ peso seco)

Pb	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd	Especie	Ref.
0,047-	-	-	-	-	-	1,30-3,30	-	5,71-25,4	2,25-4,81	<i>Fucus</i>	74
2,7-21,5	2,4-12,8	154-502	368-9130	-	10-86	22-97	-	-	1,6-10,5	<i>Fucus vesiculosus</i>	67
0,5-1,4	-	-	170	2,1-4,7	-	-	-	22-170	0,7-1,8	<i>Fucus distichus</i>	75
3,1-86	-	-	-	-	-	-	0,24-2,42	-	-	<i>Fucus sp</i>	68
1,3-2,4	-	-	-	-	-	0,36-0,74	-	-	-	<i>Fucus sp</i>	66
0,2-1,9	-	5,3-9,9	1,6-62,3	0,2-0,7	1,7-2,5	0,8-7,7	-	1,5-11,8	0,2-0,6	<i>Sargassum</i>	76
0,8-2,1	-	5,4-13,7	12,8-66,4	0,3-1,7	1,2-4,1	3,2-4,5	-	3,1-11,4	0,4-0,5	<i>Sargassum heteromorpus</i>	76
0,6-1,5	-	2,5-13,7	11,2-32,8	0,09-0,4	1,3-2,8	4,2-8,1	-	2,1-7,8	0,6-1,2	<i>Cystoseira indica</i>	76
0,08-1,7	-	2,4-8,7	3,2-89,6	0,08-1,0	1,3-3,7	2,2-4,3	-	2,1-13,6	0,1-0,6	<i>Hormophysa triquetra</i>	76
1,7-4,9	-	-	-	-	-	0,47-0,86	-	-	-	<i>Ulva sp</i>	66
2,7-8,2	-	-	-	-	-	0,71-1,83	-	-	-	<i>Blidingia sp</i>	66
2,0-4,5	-	-	-	-	-	0,56-0,77	-	-	-	<i>Enteromorpha sp</i>	66

Tabla 15. Concentraciones de metales pesados en erizos y moluscos herbívoros. ($\mu\text{g/g}$ peso seco)

Pb	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd	Tejido	Especie	Ref.
			305-2610			2,3-4,0		22-78	0,6-1,8	Completo	<i>Strongliocentrotus droebachiensis</i>	75
			185-285			3,3-9,0		96-184	0,9-1,5	Gónadas	<i>Strongliocentrotus droebachiensis</i>	75
3,7-70	0,13-0,98	18-133	272-784	0,79-3,04	2,2-4,1	62-194	3,2-73	45-284	0,49-2,56	Completo	<i>Littorina littorea</i>	68
5,1-38	0,42-2,62	5,4-36,0	891-2230	0,24-1,56	1,7-3,7	10-27	1,5-6,0	83-224	3,3-21,5	Completo	<i>Patella vulgata</i>	68

Objetivos

Los objetivos de nuestro trabajo se centran en el estudio de la contaminación por metales pesados de un ecosistema marino costero en la localidad de Las Galletas, en el sur-este de la Isla de Tenerife.

La elección de este ecosistema se ha llevado a cabo en base a la existencia de una población fija y alto índice de población flotante turística, la existencia de un emisario submarino que descarga intermitentemente aguas residuales de procedencia fundamentalmente doméstica y la existencia de un pequeño refugio pesquero.

Los factores expuestos permitirán estudiar con detalle la influencia de los diferentes impactos de contaminación generados los mismos sobre el agua de mar y la fauna marina.

Para ello se analizarán periódicamente los contenidos metálicos en muestras de agua de mar y de un poliqueto, *Eurythoe complanata* (Pallas) con la finalidad además, de establecer su posible utilización como organismo centinela de la contaminación marina por metales pesados.

Experimental

Descripción del área de estudio.

El Archipiélago Canario está situado en el borde continental del noroeste de África, entre $27^{\circ} 37' - 29^{\circ} 25' \text{ N}$ y $13^{\circ} 20' - 18^{\circ} 10' \text{ O}$. Lo componen siete islas de origen volcánico, dos orientales (Lanzarote, Fuerteventura), dos centrales (Gran Canaria, Tenerife), y tres occidentales (La Gomera, La Palma, El Hierro) que ocupan aproximadamente 7.458 km^2 de superficie (Figura 1).

Aunque las Islas Canarias se encuentran situadas en la zona subtropical, los parámetros físico-químicos de sus aguas tales como salinidad y temperatura difieren notablemente de los correspondientes a dicha latitud, al estar afectado el Archipiélago por la Corriente de Canarias o, de forma más exacta, por la rama descendente de la Corriente del Golfo, Figura 2, la cual transporta aguas relativamente frías provenientes de latitudes más elevadas, fluyendo en dirección sur-suroeste en dirección más o menos paralela a la costa africana a unos 25 cm s^{-1} de velocidad en superficie y mar abierto, pudiendo sobrepasar los 60 cm s^{-1} en aguas costeras. En las costas a sotavento de las islas centrales y occidentales se observan contracorrientes de dirección nor-noroeste que, sin embargo, es frecuente que sean enmascaradas por las corrientes de marea, sobre todo en bahías y playas.



Figura 1. Situación del Archipiélago Canario y zona de muestreo

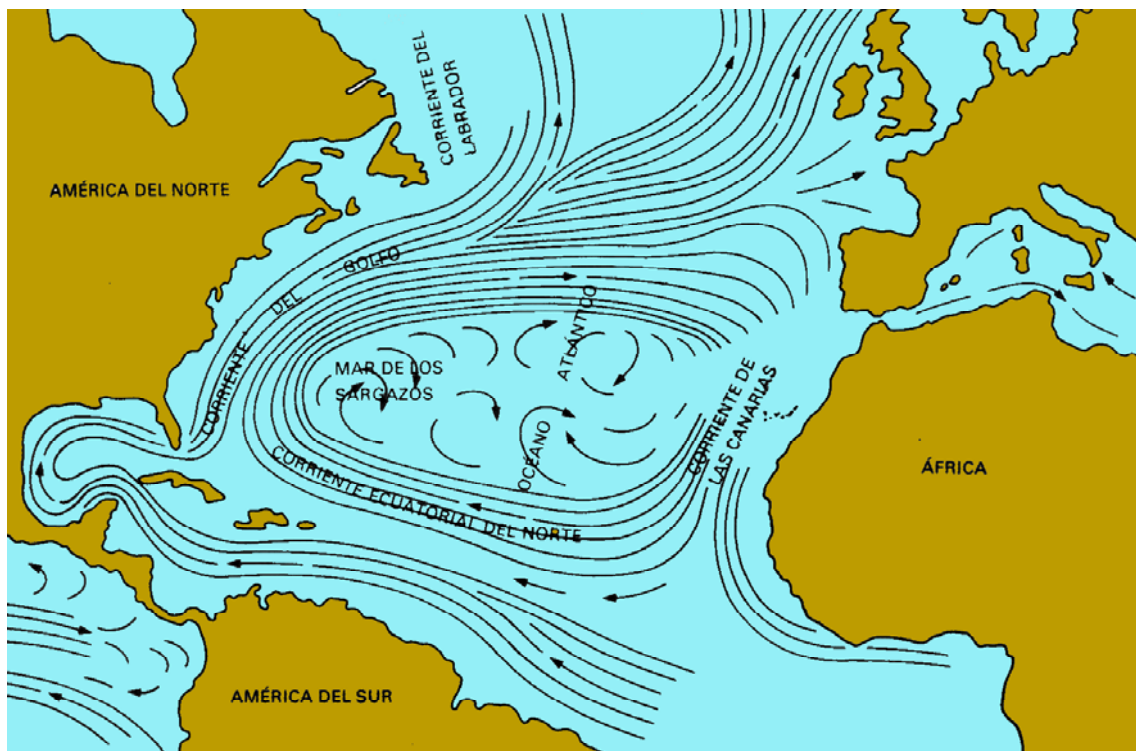


Figura 2. Sistema de corrientes del Atlántico Norte.

Las Islas Canarias se ven afectadas por el afloramiento de aguas profundas, "upwelling", que se origina junto a la costa noroccidental del continente africano fundamentalmente en verano y que da origen a un transporte neto en superficie perpendicular a la dirección del viento y hacia mar abierto. Como consecuencia, en la franja costera africana, se produce una corriente ascendente de aguas que proceden desde hasta 250 m de profundidad, ricas en nutrientes, frías y de baja salinidad, pero que sólo producen una gran actividad biológica junto a la costa africana, si bien las bajas temperaturas y salinidades de las aguas afloradas afectan a todo el área de las islas con gradientes en la dirección de los paralelos.

La temperatura de la superficie marina oscila entre 17-18°C en invierno y 22-23°C en verano. La salinidad en los primeros 100 metros de profundidad oscila entre 36 y 37‰.

Estaciones y zonas de muestreo.

La Isla de Tenerife es la más extensa del Archipiélago con 2.036 km² de superficie y 358 km de perímetro costero en la que están presentes los diferentes tipos de costa, acantilados, zonas llanas y playas de manera equilibrada (77).

Nuestro estudio se sitúa en un sector costero del sur de la isla de Tenerife, concretamente en la costa de la población llamada Las Galletas, Fig. 3.

Por su situación geográfica avanzando de norte a sur, es de las primeras localidades del sur de la isla que goza de cierto abrigo frente a la acción los Vientos Alisios, predominantes durante casi todo el año sobre el archipiélago, pero con mayor intensidad en los meses de verano.

Se trata de una localidad con una economía basada fundamentalmente en el turismo y la pesca de bajura tanto de túnidos como de especies del litoral y carente de industria dignas de mención.

Posee un refugio pesquero orientado hacia el Oeste y protegido en esta dirección por el saliente rocoso denominado Punta Negra. La actividad en el mismo se limita a la de los pescadores, tanto profesionales como aficionados, y a varios centros de buceo deportivo.

Una característica interesante desde el punto de vista de la contaminación del litoral es la presencia de un emisario submarino que desemboca a 15 m de profundidad y que tiene una

actividad intermitente. Este emisario descarga aguas de tipo doméstico, dada la inexistencia en la zona de actividades industriales ajenas al turismo.

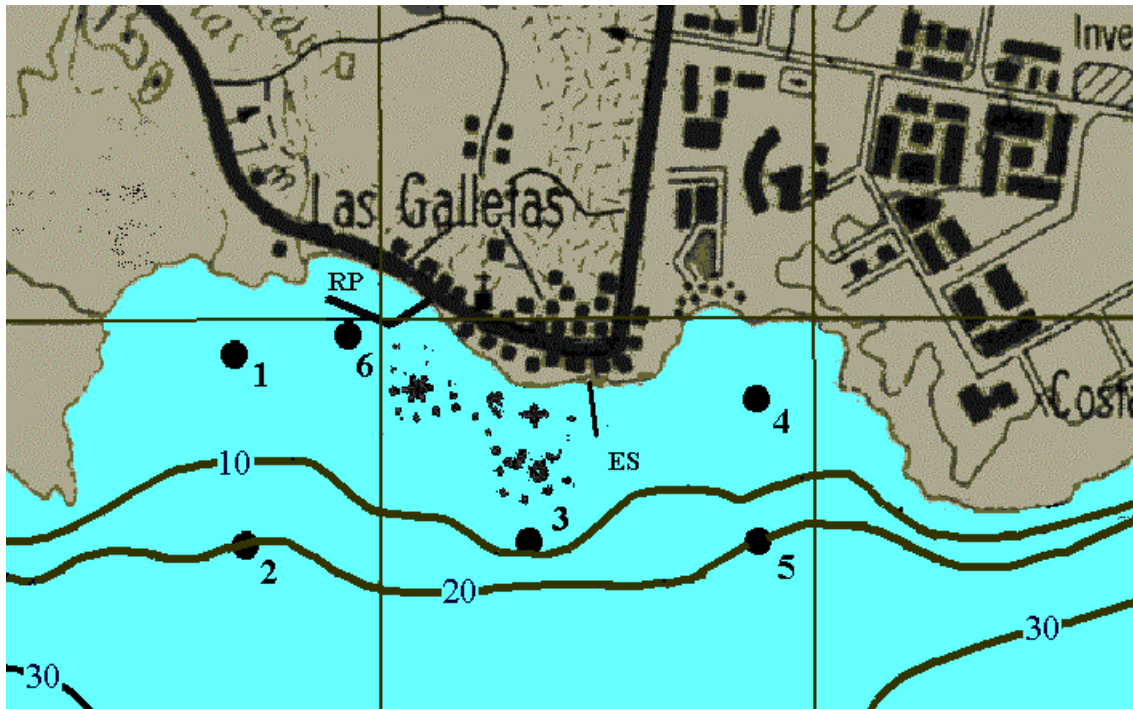


Figura 3. Distribución de las estaciones de muestreo.

En la Figura 3 se muestra la situación de emisario submarino (ES) y del refugio pesquero (RP), además de las estaciones de muestreo de agua (1-5) y de especies (6).

Muestreo de agua.

Para el muestreo de agua de mar se utilizaron dos embarcaciones de cuatro y seis metros de eslora respectivamente, fabricadas en madera y fibra de vidrio.

Para la toma de muestras se utilizó una botella tipo Niskin (Hydrobios) de 1,5 l provista de llaves para el trasvase del agua, fabricada enteramente en polipropileno y que se acciona mediante el envío de un mensajero cuando se encuentra a la profundidad deseada.

Además, con periodicidad mensual se tomaron muestras de 4,5l de agua de mar a una profundidad de 1m con el motor de la embarcación parado y de cara al viento. A continuación se trasvasó el volumen de agua a los recipientes de almacenamiento, a los cuales se les había

adicionado previamente la cantidad de ácido nítrico concentrado (10ml) necesaria para que el pH final de la muestra fuera de 1 aproximadamente.

Durante esta operación se extremó el cuidado para no contaminar la muestra por roces entre la botella de almacenamiento y su tapa y la embarcación.

Las botellas utilizadas para el transporte y almacenamiento de las muestras estaban fabricadas en polietileno y tenían una capacidad de 5l, aunque no se llenaban completamente para evitar derrames durante el transporte. Previamente al muestreo se lavaban durante, al menos 48h con ácido nítrico al 10%, asegurándose que el ácido bañara todo el interior. (78).

Las muestras se trasladaban al laboratorio y se procedía a la extracción de metales con la mayor rapidez posible.

Muestreo de especies.

La especie seleccionada como posible organismo indicador es un poliqueto errante conocido vulgarmente como “gusano de fuego” y de nombre científico *Eurythoe complanata* (Pallas) (79).

Es un animal de cuerpo alargado y aplanado dorso-ventralmente (Figura 4) que puede alcanzar hasta los 15 cm de longitud por 0,5-1 cm. de ancho y está formado por unos 120 segmentos aproximadamente, de los cuales los posteriores son más estrechos que los anteriores, si bien los mayores ejemplares que se han capturados en este estudio no sobrepasaron los 10 cm de longitud y los 0,5 cm de ancho. La coloración es rosaceo-anaranjada uniforme.

Es una especie gregaria bastante común en las zonas mesolitorales y en los fondos infralitorales poco profundos, fangosos, arenosos y rocosos de todas las islas, a la que se le encuentra siempre bajo piedras formando aglomeraciones de varios individuos. Sus quetas huecas contienen un líquido urticante aunque su picadura es menos desagradable que la del *Haermodice carunculata* especie similar que comparte el mismo nombre común. Es carnívoro y se alimenta de los tejidos blandos de organismos sésiles utilizando una probóscide evaginable carente de mandíbulas. Su distribución es anfiatlántica encontrándose también en el Mediterráneo y Sudáfrica (79).

La recolección se realizó utilizando equipos de buceo autónomo y las muestras se manipularon con guantes de material acrílico para evitar las picaduras urticantes producidas

por las quetas que posee esta especie. Las muestras se recogen en una bolsa plástica y se mantienen con vida, sumergidos en agua de mar, alrededor de una hora, período durante el cual expulsan el contenido del tracto digestivo. A continuación se lavan con agua de mar y tras eliminar el agua de la bolsa, se congelan y almacenan a -20 °C hasta el momento de su análisis.

El muestreo se realizó con periodicidad mensual en la estación 6, situada a 8 metros de profundidad sobre un fondo pedregoso - arenoso.



Figura 4. Especimen de *Eurythoe complanata*.

Preparación las muestras de *Eurythoe complanata*.

Las determinaciones de metales pesados se realizan sobre once ejemplares de *Eurythoe complanata* pertenecientes al muestreo de cada mes, procurando tomar ejemplares de los diversos tamaños presentes. Los ejemplares menores pesan alrededor de 0,1g llegando hasta más de 2g los mayores. Junto con cada tanda mensual se coloca un blanco, completando así las doce posiciones del horno de microondas.

Las muestras escurridas se pesan con exactitud en la bomba de teflón y se les añaden 10 ml de ácido nítrico concentrado calidad "Suprapur". A continuación se cierran las bombas colocando las válvulas que asegurarán que no se supere el máximo de presión permitida.

Las bombas se someten en un primer paso a un 50% de potencia durante 15min, período en el que transcurre la parte más rápida de la reacción y donde el peligro de sobrepasar la presión máxima es más alto. A continuación se aplica el 100% de presión durante otros 45min. Transcurrido este tiempo la mayor parte de las disoluciones están incoloras o débilmente coloreadas con lo que se da por concluido el ataque. En caso de que no se termine el ataque se añade 1ml de H₂O₂ concentrado y se prolonga el ataque durante 10 min. más. Transcurrido este tiempo todas las disoluciones presentaban el aspecto deseado.

Por último, las muestras se someten a un paso de concentración invirtiendo las válvulas de seguridad de forma que las bombas no están herméticamente cerradas lo que permite que escapen los vapores desde el interior. Esta etapa se realiza con una potencia del 50% durante una hora, período tras el cual el volumen se ha reducido a menos de 1ml. Con este paso se consigue que las muestras tengan una cantidad de ácido nítrico pequeña para que no acelere el desgaste de los hornos de grafito.

Las muestras así tratadas se aforan a 25ml y se almacenan en frascos de polietileno de 100ml hasta el momento de su análisis.

Extracción y concentración de las muestras de agua de mar.

A 4 litros de agua se les ajusta el pH a 5 con 25 ml de tampón acético-acetato. A continuación se añaden 25 ml de la disolución de Pirrolidín ditiocarbamato amónico (APDC)- Dietil ditiocarbamato sódico (DDC) 1% y sin tardanza se añaden 80 ml de tetracloruro de carbono y se agita durante 3 min. Se separa el extracto a un segundo embudo de decantación y se añaden otros 40 ml de tetracloruro de carbono agitándose durante otros 30s. Se combinan los extractos en el segundo embudo de decantación, se añaden 2 ml de ácido nítrico concentrado y se agita durante 20s. Se añaden ahora 8 ml de agua y se agita durante 20s de nuevo, separándose el extracto acuoso concentrado. Este extracto se enrasa a 25ml y se guarda hasta el momento de su análisis (80,81,82).

Condiciones instrumentales para la determinación de los diferentes metales.

a) Condiciones instrumentales para espectrofotometría de absorción atómica con llama

En las tablas que se muestran a continuación se indican las condiciones instrumentales sensibilidades y límites de detección para la determinación de los diferentes elementos utilizando absorción atómica con llama y horno de grafito y para los diferentes espectrofotómetros utilizados.

Para todas las determinaciones realizadas con llama se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 10 plus.

En el caso de los elementos mayoritarios se recurrió a girar el mechero para reducir la sensibilidad de la determinación aumentando así el rango de linealidad.

Tabla 1. Condiciones instrumentales para la determinación de elementos mayoritarios y minoritarios por absorción atómica con llama en muestras de agua de mar y *Eurythoe complanata*.

Metal	λ	Rendija	Llama	Rango lineal	Posición del mechero	Sens. (A L mg ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)
Na	589,0	0,5	Aire-Acetileno	2-40	90°	0,025	0,1
K	766,5	1,0	Aire-Acetileno	10-50	45°	0,015	3,2
Mg	285,2	0,5	Nitroso-Acetileno	2-15 10-60	45° 90°	0,066	0,5
Ca	422,7	0,5	Nitroso-Acetileno	20-160	Sin giro	0,032	0,9
Sr	460,7	0,5	Nitroso-Acetileno	0,5-3	Sin giro	0,120	0,03
Fe	248,3	0,2	Aire-Acetileno	0,3-5	Sin giro	0,048	0,1
Cu	324,7	0,5	Aire-Acetileno	0,01-2	Sin giro	0,163	0,03
Zn	213,9	1,0	Aire-Acetileno	0,5-2	Sin giro	0,162	0,08

(b) Condiciones instrumentales, límites de detección y sensibilidades para la determinación de los diferentes metales por cámara de grafito

Tabla 2. Condiciones instrumentales utilizadas para la determinación de los diferentes metales en horno de grafito

Elemento	λ (nm)	Rendija (nm)	Intensidad (mA)	Tipo de horno	Instrumento	Corrector de fondo
Pb	283,3	0,7	10	L'vov	P. E. 3030B	deuterio
Pb	283,3	0,5	5	L'vov	Varian 640	Zeeman
V	318,4	0,7	40	pirolizado	P. E. 3030B	deuterio
Cr	357,9	0,5	7	pirolizado	Varian 640	Zeeman
Cr	357,9	0,7	25	pirolizado	P. E. 3030B	deuterio
Mn	279,5	0,2	25	pirolizado	P. E. 3030B	deuterio
Co	240,7	0,2	30	pirolizado	P. E. 3030B	deuterio
Co	240,7	0,5	7	pirolizado	Varian 640	Zeeman
Ni	323,0	0,2	25	pirolizado	P. E. 3030B	deuterio
Cu	324,8	0,7	20	pirolizado	P. E. 3030B	deuterio
Cd	228,8	0,5	4	L'vov	Varian 640	Zeeman
Cd	228,8	0,7	4	L'vov	P. E. 3030B	deuterio

Tabla 3. Límites de detección y sensibilidades de las determinaciones de diferentes metales en muestras de *Eurythoe complanata* por absorción atómica con cámara de grafito.

Metal	Corrector de deuterio Perkin Elmer 3030B		Corrector Zeeman Varian SpectraAA 640	
	Sens. (A pg ⁻¹)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sens. (A pg ⁻¹)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Pb	10^{-4}	2	10^{-4}	2
V	10^{-4}	2	-	-
Cr	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,4	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,1
Mn	10^{-3}	0,4	-	-
Co	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,8	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,5
Ni	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,3	-	-
Cu	0,016	0,2	-	-
Cd	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,06	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,07

Tabla 4. Límites de detección y sensibilidades de las determinaciones de diferentes metales en muestras de agua de mar.

Elemento	Sens. (A pg ⁻¹)	LD (µg L ⁻¹)	Corrector	Instrumento
Pb	2,0 10 ⁻⁴	3	Zeeman	Varian 640
V	10 ⁻⁴	1	Zeeman	Varian 640
Cr	2,9 10 ⁻³	0,2	Zeeman	Varian 640
Mn	2,6 10 ⁻³	0,1	Zeeman	Varian 640
Co	2,0 10 ⁻⁴	3	Zeeman	Varian 640
Ni	5,0 10 ⁻⁵	1	Zeeman	Varian 640
Cu	0,016	0,2	Deuterio	P. E. 3030B
Cd	3,7 10 ⁻³	0,02	Zeeman	Varian 640

(c) Optimización de las temperatura para el horno de grafito.

Las temperaturas de pretratamiento y atomización varían dependiendo de la matriz en la que está contenido el metal que se desea determinar. Por ello es necesario realizar una optimización con el objeto de fijar las temperaturas a las que se consigue una mejor sensibilidad.

En un primer paso se fija la temperatura de atomización al valor recomendado por el fabricante para disoluciones al 0,1 % de nítrico y se varía la temperatura de pretatamiento alrededor del valor recomendado, buscando siempre que la temperatura sea lo mayor posible sin perder metal.

En un segundo caso se fija la temperatura de calcinación ya optimizada y se varía la de atomización hasta conseguir el óptimo. Siempre se permite un margen de seguridad de 100 °C dentro de la zona de sensibilidad estable para evitar que pequeñas diferencias de matriz entre las muestras puedan provocar pérdidas de metal indeseadas.

Estas optimizaciones se realizaron para todos los metales y los dos tipos de muestras en los distintos instrumentos utilizados.

A título de ejemplo se muestran las curvas de optimización de Mn, Cr, Co y V en el espectrofotómetro Perkin Elmer 3030B, figs. 5,6,7,8.

(d) Selección del tipo de calibrado.

Finalmente, y dependiendo de las interferencias remanentes en las muestras es necesario elegir entre tres posibles modalidades de calibración:

1. Calibración directa por medio de patrones.
2. Calibración por adiciones estándar.
3. Análisis por adiciones de estándar.

El primer caso es el más sencillo. Se calibra el aparato utilizando patrones diluidos en agua Milli-Q con ácido nítrico al 0,2%. Solamente se aplica cuando las muestras están libres de interferencias.

En el segundo caso se utiliza un calibrado realizado sobre una muestra por la técnica de adiciones de estándar. Esta forma de calibrar se aplica cuando las interferencias son constantes en todas las muestras.

Por último, cuando las muestras presentan diferente grado de interferencias es necesario trabajar utilizando adiciones de estándar en cada una de las muestras. Es el método más laborioso y el que ocupa un mayor tiempo de análisis.

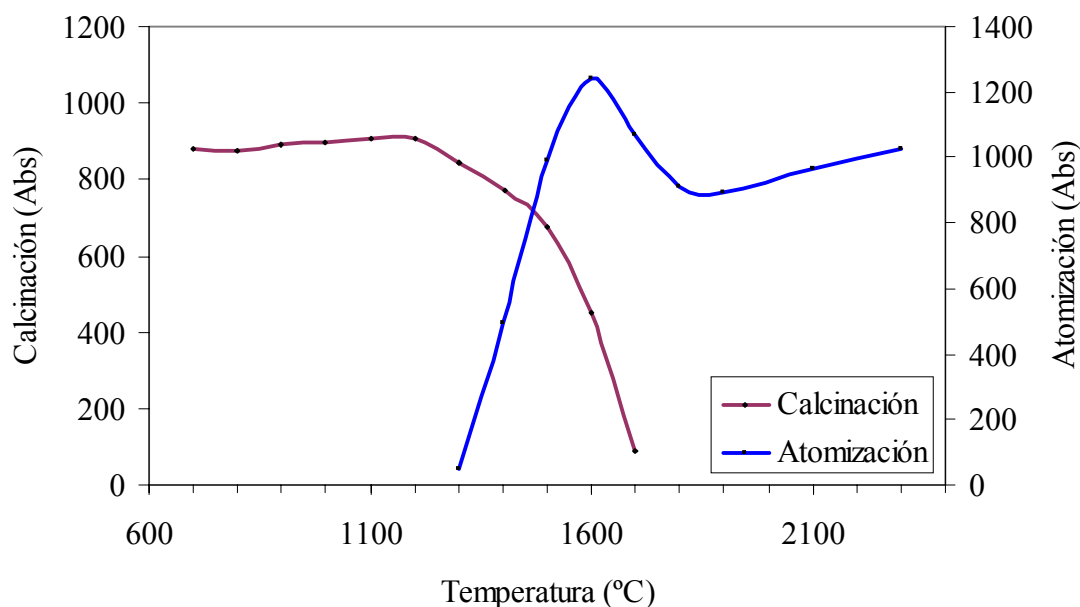


Figura 5. Curvas de optimización para el Mn.

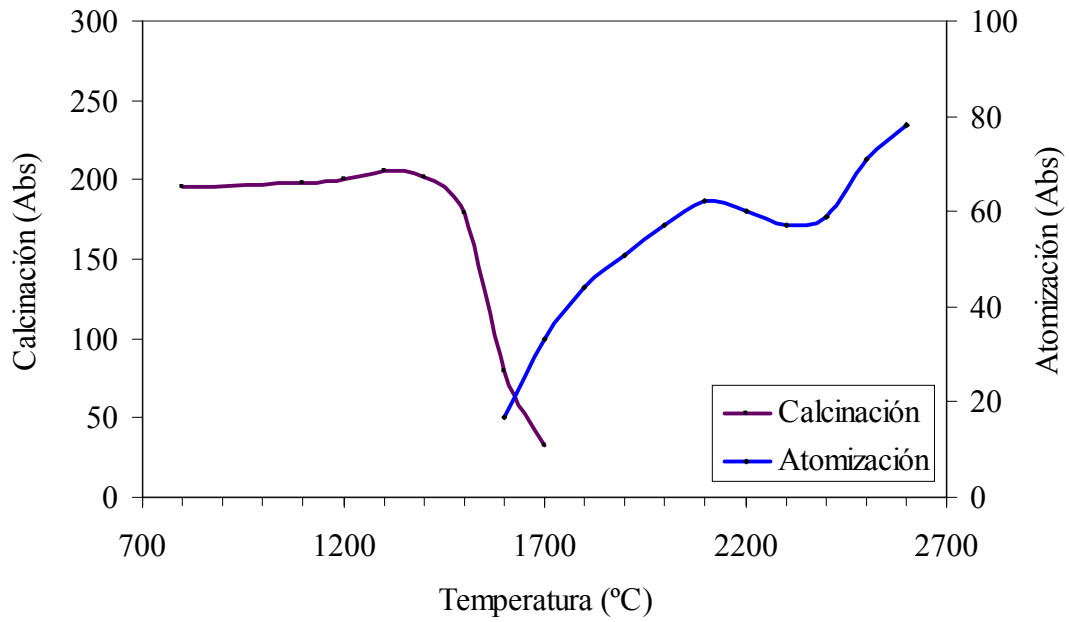


Figura 6. Curvas de optimización para el cromo.

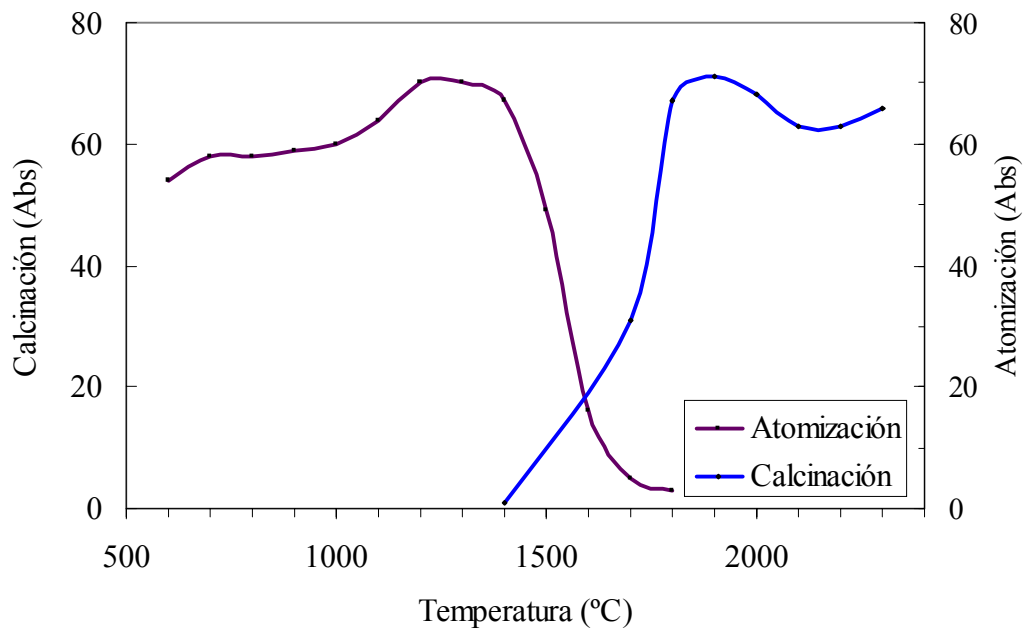


Figura 7. Curvas de optimización para el cobalto.

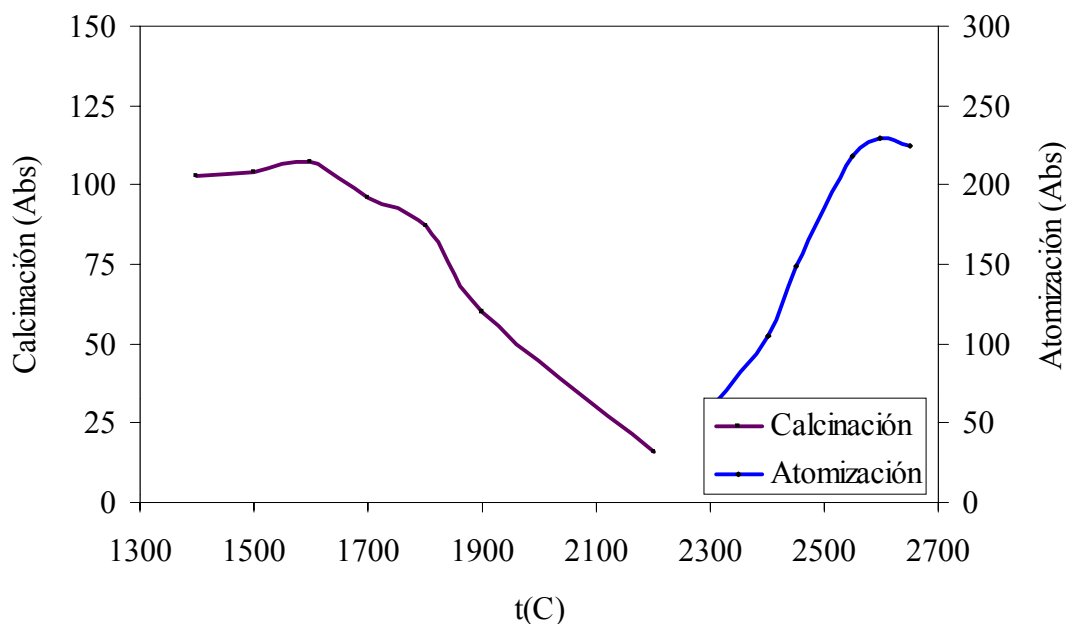


Figura 8. Curvas de optimización para el vanadio.

La selección de uno u otro calibrado se realiza comparando las pendientes de los calibrados directos y los de las adiciones de estándar realizadas en una serie de muestras elegidas al azar.

En las Figuras 9 y 10 se muestra el estudio de calibrado para las muestras de cadmio y níquel utilizando el corrector de fondo de deuterio en muestras de *Eurythoe complanata*.

En el caso del cadmio (Figura 9) las pendientes de las muestras y de los calibrados se diferencian entre sí en valores superiores a un 5%, máximo valor tolerado en este estudio. Esto obliga a trabajar con el método de análisis por adiciones de estándar.

Por el contrario, en el caso del níquel (Figura 10) todas las pendientes, calibrados y muestras presentan diferencias inferiores al 5% lo cual nos permite trabajar tanto por calibrado con patrones diluidos, como por calibrado con adiciones estándar. En la práctica, para igualar al máximo los efectos de matriz se prefirió trabajar calibrando por adiciones estándar sobre una muestra siempre que se presentaba esta situación.

Tabla 5. Programas de calentamiento para el horno de grafito en las muestras de *Eurythoe complanata*

Elemento	Etapa	Rampa (s)	Temp. (C)	Calentamiento (s)	Flujo de Ar (ml/min)	Intrumento
Pb	Secado1	5	120	20	300	Perkin Elmer 3030B
	Secado 2	5	140	5	300	
	Pretratamiento	10	1200	20	300	
	Atomización	0	1800	1	0	
	Limpieza	1	2650	1	300	
Pb	Secado1	1	120	10	1	Varian 640
	Secado 2	10	300	20	1	
	Pretratamiento	10	500	12	3	
	Atomización	0.9	2100	2	0	
	Limpieza	2	2600	1	3	
V	Secado1	5	120	20	300	Perkin Elmer 3030B
	Secado 2	5	140	5	300	
	Pretratamiento	10	1500	20	300	
	Atomización	0	2600	3	0	
	Limpieza	1	2650	1	300	
Cr	Secado1	5	120	20	300	Perkin Elmer 3030B
	Secado 2	5	140	5	300	
	Pretratamiento	10	1300	20	300	
	Atomización	0	2200	1	0	
	Limpieza	1	2650	1	300	
Mn	Secado1	10	90	20	300	Perkin Elmer 3030B
	Secado 2	5	120	10	300	
	Pretratamiento	10	1100	20	300	
	Atomización	0	1900	2	0	
	Limpieza	1	2650	1	300	
Co	Secado1	5	120	20	300	Perkin Elmer 3030B
	Secado 2	5	140	5	300	
	Pretratamiento	10	1300	20	300	
	Atomización	0	1900	1	0	
	Limpieza	1	2650	1	300	
Ni	Secado1	5	90	20	300	Perkin Elmer 3030B
	Secado 2	5	120	5	300	
	Pretratamiento	10	1000	20	300	
	Atomización	0	2500	2	0	
	Limpieza	1	2650	1	300	
Cu	Secado 1	10	90	20	300	Perkin Elmer 3030B
	Secado 2	5	120	10	300	
	Pretratamiento	10	1100	20	300	
	Atomización	0	2200	2	0	
	Limpieza	1	2650	1	300	
Cd	Secado1	1	120	10	1	Varian 640
	Secado 2	10	300	20	1	
	Pretratamiento	8	800	5	3	
	Atomización	0.8	2200	2	0	
	Limpieza	2	2600	1	3	
Cd	Secado1	5	120	20	300	Perkin Elmer 3030B
	Secado 2	5	140	5	300	
	Pretratamiento	10	1100	20	300	
	Atomización	0	2000	1	0	
	Limpieza	1	2650	1	300	

Tabla 6. Programas de calentamiento para el horno de grafito con las muestras de agua de mar

Elemento	Etapas	Rampa (s)	Temperatura	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo de Ar (L/min)	Instrumento
Pb	Secado1	1	120	10	1	Varian 640
	Secado 2	10	300	20	1	
	Pretratamiento	10	500	12	3	
	Atomización	0.9	2100	2	0	
	Limpieza	2	2600	1	3	
V	Secado1	1	95	10	1	Varian 640
	Secado 2	10	120	10	1	
	Pretratamiento	10	100	7	3	
	Atomización	1.3	2700	3	0	
	Limpieza		2700	1	3	
Cr	Secado1	5	95	20	1	Varian 640
	Secado 2	10	120	20	1	
	Pretratamiento	5	1000	3	3	
	Atomización	1.2	2600	2	0	
	Limpieza		2600	2	3	
Mn	Secado1	1	90	10	1	Varian 640
	Secado 2	10	120	10	1	
	Pretratamiento	5	700	3	3	
	Atomización	1.1	2400	2	0	
	Limpieza	1	2600	3	3	
Ni	Secado 1	1	95	10	1	Varian 640
	Secado 2	20	120	10	1	
	Pretratamiento	10	1100	5	3	
	Atomización	1.1	2400	2	0	
	Limpieza	2	2600	1	1	
Co	Secado1	5	95	10	1	Varian 640
	Secado 2	10	120	10	1	
	Pretratamiento	5	1050	7	3	
	Atomización	1.1	2300	2	0	
	Limpieza	2	2600	2	1	
Cu	Secado 1	10	90	20	300	Perkin Elmer 3030B
	Secado 2	5	120	10	300	
	Pretratamiento	10	1100	20	300	
	Atomización	0	2200	2	0	
	Limpieza	1	2650	1	300	
Cd	Secado1	1	120	10	1	Varian 640
	Secado 2	10	300	20	1	
	Pretratamiento	8	800	5	3	
	Atomización	0.8	2200	2	0	
	Limpieza	2	2600	1	3	

Material y aparatos.

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian SpectrAA-10Plus.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin 3030B, equipado con cámara de grafito HGA-500, sistema corrector de fondo de deuterio, muestreador automático AS-40 con capacidad para 35 muestras e impresora Anadex PR-100, localizado en una cámara limpia.

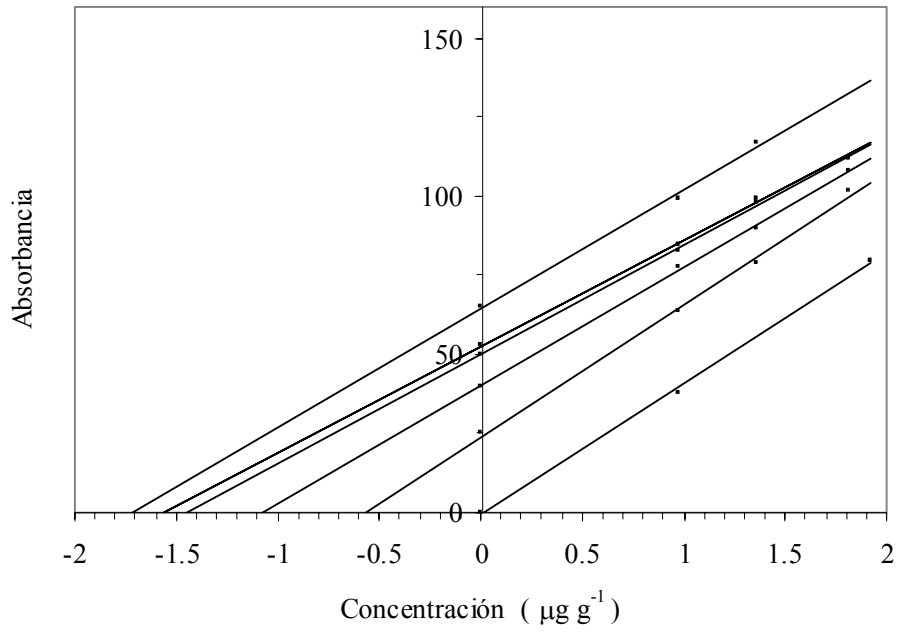


Figura 9.- Estudio de pendientes del cadmio en *Eurythoe complanata*.

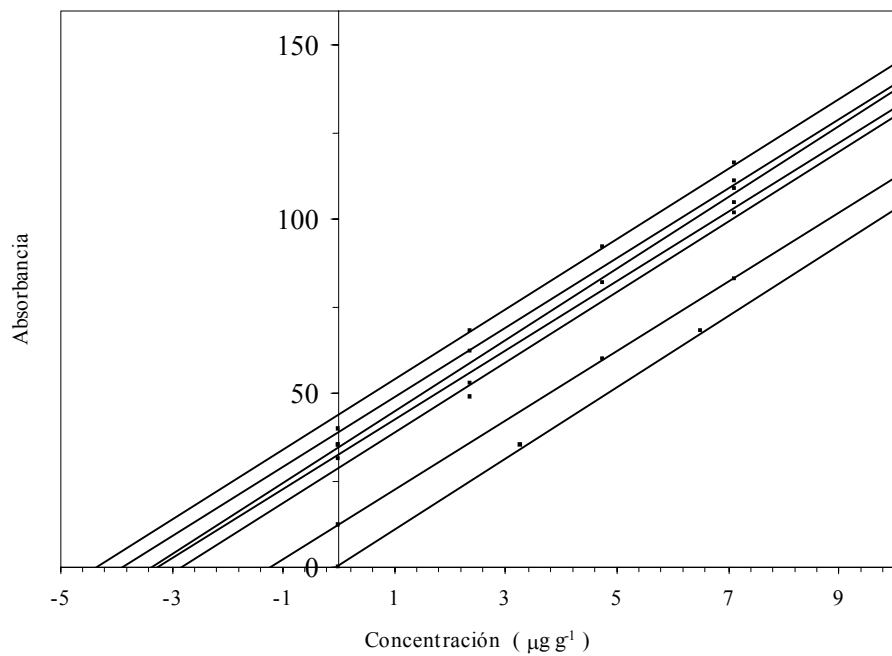


Figura 10. Estudio de pendientes del níquel en *Eurythoe complanata*.

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian SpectrAA - 640Z equipado con cámara de grafito GTA 100, sistema corrector de fondo Zeeman, muestreador automático PSD 97 con capacidad para 50 muestras conectado a un ordenador Compac prolinea 575e provisto de impresora HP 550.
- Lámparas de cátodo hueco unielementales de: Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Sr, Cd, Pb, Ni, V, Cr (Varian) y Cu, Mn, Cd, Pb, Cr, Co, Ni y V (Perkin Elmer).
- Liofilizador Telstar modelo Cryodos.
- Sistema de obtención de agua ultrapura Millipore Milli-Q, OM- 140.
- Micropipetas Gilson regulables, modelos P200 (50-200) μl y PI000 (200-1000) μl con puntas de plástico desechables.
- Reactores de alta presión de TFM (tetrafluormetaxil), volumen interno de 120 ml y 1420 psi de presión máxima.
- Sistema de digestión por microondas CEM MDS-81D, provisto de un carrusel con capacidad para 12 reactores y estación de cerrado de los mismos.
- Baño de ultrasonidos Selecta modelo 512-S.
- Campana de flujo laminar vertical Telstar modelo AV-100.
- Cámara limpia, diseñada según normas NBS de laboratorios limpios para el análisis de elementos traza ,(83), provista de un módulo de impulsión de aire estéril con flujo laminar marca Telstar, modelo FFV-340, provisto de filtros HEPA (High Efficiency Particulate Air Filters Units). Este laboratorio se encuentra dividido en dos zonas: en la primera se realiza la preparación de patrones, dilución y trasvase de muestras, utilizando una campana de flujo laminar, y en la segunda se encuentra el equipo de absorción atómica donde se realiza el análisis de los diferentes metales.
- Tubos de grafito Perkin Elmer normales, pirolizados y con plataforma de L'vov y Varian pirolizados y con plataforma de L'vov Reactivos.
- Disolución multipatrón Aldrich certificada de Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V y Zn para espectroscopía de absorción atómica. A partir de esta disolución se preparan las disoluciones de trabajo por diluciones sucesivas.

- Disoluciones patrón de Ca, Mg, K, Na, Fe, Zn, Cu, Mn, Cd, Pb, Cr, Co, Ni y V de 1000 mg/l Fisher Certified para espectroscopía de absorción atómica. A partir de estas disoluciones se preparan las disoluciones de trabajo por diluciones sucesivas.
- Ácido Nítrico 65% Suprapur, Merck.
- Peróxido de hidrógeno 30%, p. a., Merck.
- Agua ultrapura obtenida con el sistema Milli-Q (Millipore), de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ de resistividad específica.
- Dihidrogenofosfato de amonio Suprapur, Merck.
- Pirrolidínditiocarbamato de amonio (APDC), p.a., Aldrich.
- Dietilditiocarbamato de sodio (DDC), p.a., Aldrich.
- Tetracloruro de carbono, p.a., Merck.
- Resina de intercambio de cationes Amberlite IR-120, grado estándar.
- Acetato sódico p.a. Panreac.
- Ácido acético p.a. Panreac.

Preparación y purificación de disoluciones.

Disolución tampón acético-acetato 0.5 M.

Se disuelven 68 g de acetato sódico trihidratado en agua Milli-Q y se añaden 30 ml de ácido acético glacial, controlando el pH alcanzado. Para purificar esta disolución, se extrae con APDC-DDC 1% y tetracloruro de carbono al menos tres veces, hasta conseguir que la fase orgánica se presente limpia y sin color. A continuación se afora a la disolución a 1 l.

Disolución APDC-DDC 1%.

2.5 g de cada uno de los compuestos se disuelven en agua Milli-Q y se aforan a 250 ml. Luego se extraen con tetracloruro de carbono y tampón acético acetato previamente purificado como se indicó anteriormente. Esta disolución se prepara mensualmente justo antes de la extracción de las muestras correspondientes.

Disolución de dihidrogenofosfato de amonio 4%

Esta disolución se utiliza como modificador de matriz para la determinación de plomo y cadmio utilizando horno de grafito, por lo que debe estar exenta de impurezas metálicas.

Se pesan 4 g de dihidrogenofosfato de amonio y se disuelven en unos 90ml de agua destilada. Esta disolución se hace pasar por una columna de 30cm de longitud y 1cm de diámetro interno rellena con resina Amberlite IR-120 previamente hinchada, lavada con 100ml de HCL 1M y puesta en forma amónica con 100ml NH₃ 1M. La disolución resultante, ya libre de impurezas catiónicas se enrasa a 100 ml y se guarda en un frasco de polietileno limpio.

Validación de la metodología analítica desarrollada

Con objeto de validar las metodologías analíticas desarrolladas y descritas en los apartados anteriores, dichos métodos se aplicaron a la determinación de los contenidos metálicos en diferentes materiales de referencia elaborados a partir de hígado de bovino (NIST 1557a), tejido de ostra (NIST 1566a) y metales traza en agua (NIST 1643b). Al no disponer de materiales de referencia con matrices más similares a las del agua de mar y de *Eurythoe complanata* objeto de nuestro estudio. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 7,8 y 9.

Tabla 7. Hígado de bovino (NIST 1557a)

Elemento	Valor certificado	Valor hallado
Ca	120±7	110±4
Mg	600±15	632±8
Na	0,243±0,013	0,256±0,006
K	0,996±0,007	0,984±0,003
Zn	123±8	126±4
Fe	194±20	195±10
Cu	158±7	153±3,5
Mn	10,5±0,8	10,3±0,4
Cd	0,44±0,06	0,40±0,03
Co	0,21±0,05	0,22±0,02
Ag	0,039±0,050	0,072±0,025

Tabla 8, Tejido de ostra (NIST 1566a)

Elemento	Valor certificado	Valor hallado
Ca	0,196±0,019	0,190±0,002
Mg	0,118±0,017	0,122±0,001
Na	0,417±0,013	0,407±0,002
K	0,790±0,047	0,807±0,005
Zn	830±7	882±3
Fe	536±15	532±9
Cu	66,3±4,3	68,9±0,4
Mn	12,3±1,5	11,9±0,3
Cd	4,15±0,38	4,12±0,19
Cr	1,43±0,46	1,39±0,23
Co	0,57±0,11	0,48±0,05
Cu	66,3±4,3	68,9±2,15
Ni	2,25±0,44	2,04±0,22
V	4,68±0,15	4,74±0,07
Ag	1,68±0,15	1,58±0,07

Tabla 9, Metales en agua (NIST 1643c)

Elemento	Valor certificado	Valor hallado
Mn	28±2	33,1±1,4
Ni	49±3	50,4±6,0
Cd	20±1	19,3±1,4
Cr	18,6±0,4	17,5±0,2
Cu	21,9±0,4	20,2±1,1
Co	26±1	28,2±0,2
V	45,2±0,4	45,6±2,6
Pb	23,7±0,7	33,0±3,2
Ag	aprox. 9	13,2±0,8

Capítulo I
Metales pesados en agua de mar

En este capítulo se realiza el estudio descriptivo de los niveles de concentración de diez de los metales en estudio (Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V y Zn), en las muestras de agua de mar tomadas en la zona de Las Galletas, ya que los restantes elementos se encuentran en el agua de mar en concentraciones por debajo de los límites de detección de la técnica utilizada.

1.1.- Estudio descriptivo de los resultados

En la Tabla 1.1 se agrupan los parámetros estadísticos básicos calculados a partir los resultados analíticos obtenidos para cada una de las muestras que se incluyen en el Anexo I. Además, para visualizar con mayor facilidad las posibles diferencias entre los contenidos metálicos de las diferentes muestras y sus posibles variaciones estacionales, los resultados obtenidos se representan gráficamente para todas las muestras y para cada uno de los elementos en estudio en las Figuras 1.1 a 1.10.

Una primera observación que puede realizarse en esta tabla es la de los grandes rangos en que varían los resultados obtenidos debido a la presencia de resultados puntuales extremadamente altos que, como luego se verá, podrían ser considerados como resultados

aberrantes (*outliers*) por el estudio estadístico más profundo –véase especialmente en el caso del cadmio- hecho que viene confirmado no sólo por los valores de las correspondientes desviaciones estándar sino, también, por los altos valores de los respectivos coeficientes de variación. Ha de recordarse que los datos que se exponen en esta tabla son datos “en bruto” que se han obtenido sin eliminar aquellos datos aberrantes.

Tabla 1.1. Parámetros estadísticos básicos

	Unidades	Nº de muestras	Media	Mediana	Desviación estándar	Mínimo	Máximo	Distancia intercuartil
Pb	ng l ⁻¹	109	1,65	0,66	2,66	0,22	19,32	1,2
V	ng l ⁻¹	100	0,52	0,37	0,52	0,03	2,45	0,21
Cr	ng l ⁻¹	110	85,74	15,31	422,4	2,4	4359	20,5
Mn	ng l ⁻¹	110	16,8	9,48	46,22	0,61	480,8	8,31
Fe	µg l ⁻¹	110	5,19	3,2	6,76	1,56	56,98	2,01
Ni	ng l ⁻¹	110	0,5	0,4	0,38	0,12	2,48	0,2
Cu	ng l ⁻¹	110	0,34	0,25	0,3	0,09	2,37	0,2
Ag	ng l ⁻¹	110	11,72	9,75	9,74	0,32	45,57	10,05
Zn	µg l ⁻¹	110	16,7	4,66	36,62	0,61	261,07	10,21
Cd	ng l ⁻¹	110	277,5	140,8	460,4	11,66	2586,3	191,0

Como puede observarse en todas las gráficas de las Figs. 1.1 a 1.10 en las que se presentan las concentraciones de los diferentes metales en función de la fecha de toma de muestra, se encuentran máximos de concentraciones de los diferentes metales que coinciden o son ligeramente posteriores a los períodos vacacionales normales, en los cuales la población de las zonas turísticas aumenta, cabe recordar que las Islas Canarias con una población de $1,6 \times 10^6$ habitantes recibe anualmente casi diez millones de turistas. Así, puede resaltarse el caso de zinc y cobre para los que se encuentran aumentos destacables de sus concentraciones en las muestras tomadas en Septiembre 92, Mayo (Semana Santa) y Septiembre 93 y Enero y Junio 94.

El máximo absoluto en la concentración de plomo se registró en la muestra procedente del mes de febrero de 1993, recogida durante un episodio de temporal de viento que afectó la zona sur de la isla y que sólo permitió muestrear en la estación 1, durante el cual se apreció una considerable cantidad de materiales en suspensión que pudieran proceder de la resuspensión de los sedimentos o de un episodio puntual de contaminación en la zona. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados de *Eurythoe complanata* que se muestran en el próximo capítulo, parece más bien que pudiera tratarse de un episodio puntual de contaminación en la zona.

Con objeto de estudiar las posibles variaciones de las concentraciones metálicas que pudieran existir entre las diferentes estaciones de muestreo (ver el mapa de la zona. Experimental pag. 52) se ha utilizado el clásico diagrama de “box-and-whiskers” que es una herramienta que permite establecer las características generales de los datos de diferentes grupos. Como se sabe en el gráfico box-and-whiskers el rectángulo o caja, *box*, encierra el 50% medio de los datos y se extiende desde el cuartil inferior hasta el superior, cubriendo la mitad central de los resultados y en él la línea central indica la localización de la mediana de los resultados en tanto que el signo “+” marca el valor de la media. Los “bigotes” (*whiskers*) abarcan desde el valor mínimo al valor máximo el rango de los resultados, salvo aquellos valores que el algoritmo considera como “lejanos” o “muy lejanos” que se representan de forma separada. Estos valores “lejanos” son los que se presentan a más de 1,5 veces el rango intercuartil por encima o por debajo de la caja, y que quedan representados por pequeños recuadros. Los datos considerados como “muy lejanos” o “datos aberrantes” (*outliers*) son aquellos que se sitúan a más de tres veces la distancia intercuartil y vienen representados como un pequeño recuadro con un signo + en el interior.

Como ejemplo de lo anteriormente expuesto, en las Figs. 1.11, 1.12 y 1.13 se presentan los casos del vanadio, plomo y plata como más típicos. En todos ellos puede observarse que tanto los valores medios como los rangos para las cinco estaciones de muestreo son muy similares y que la presencia del emisario submarino de la zona y de la corriente principal y las de marea parecen no tener, en principio, un efecto importante sobre aquellos niveles metálicos. Posiblemente dichos efectos se pongan de manifiesto por la

presencia de aquellos resultados puntuales, outliers, que no siguen la pauta general de los resultados analíticos.

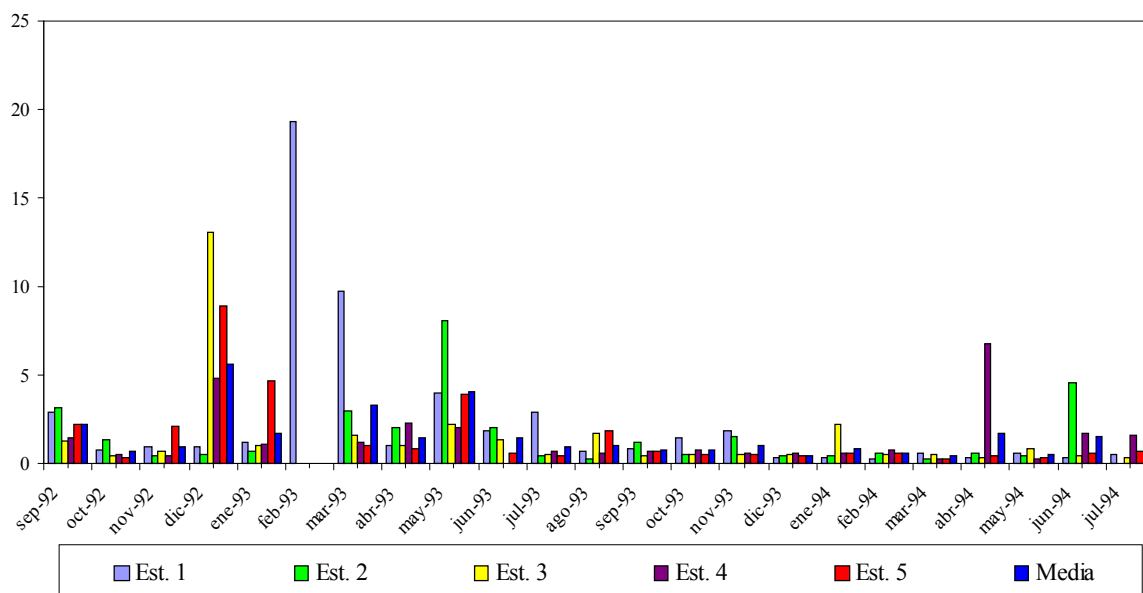


Figura 1.1.- Variación temporal de la concentración de plomo. (ng l⁻¹)

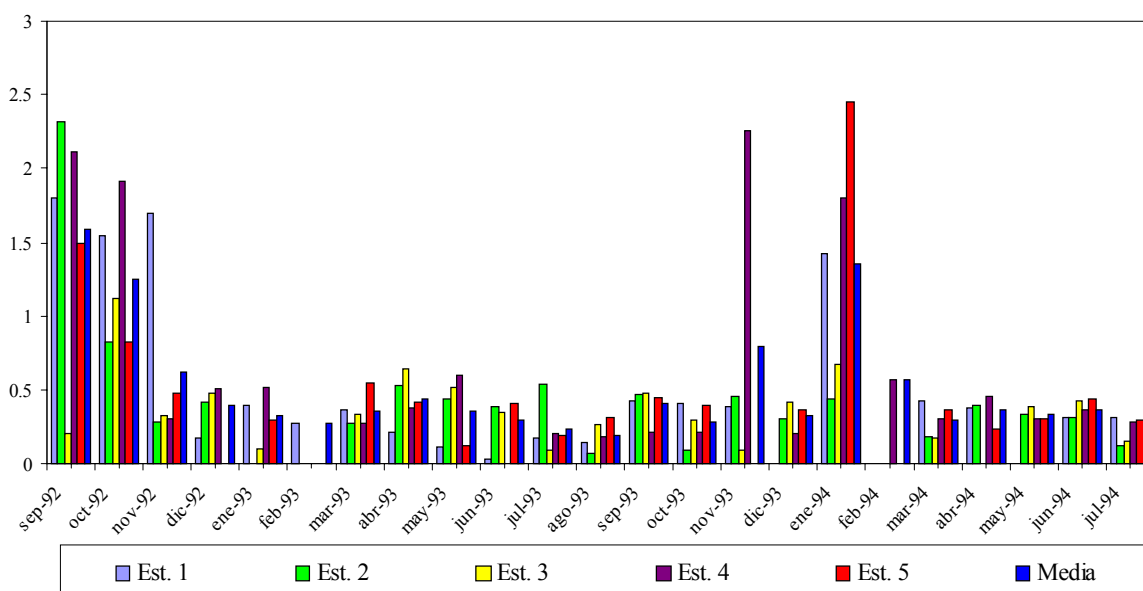


Figura 1.2.- Variación temporal de la concentración de vanadio. (ng l⁻¹).

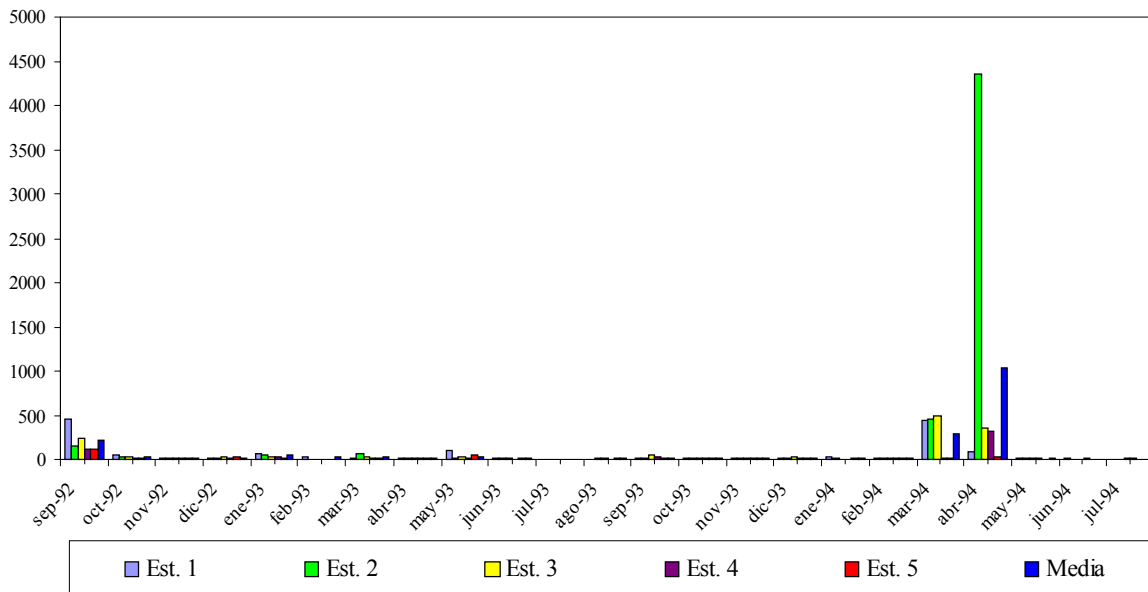


Figura 1.3.- Variación temporal de la concentración de cromo. (ng l⁻¹).

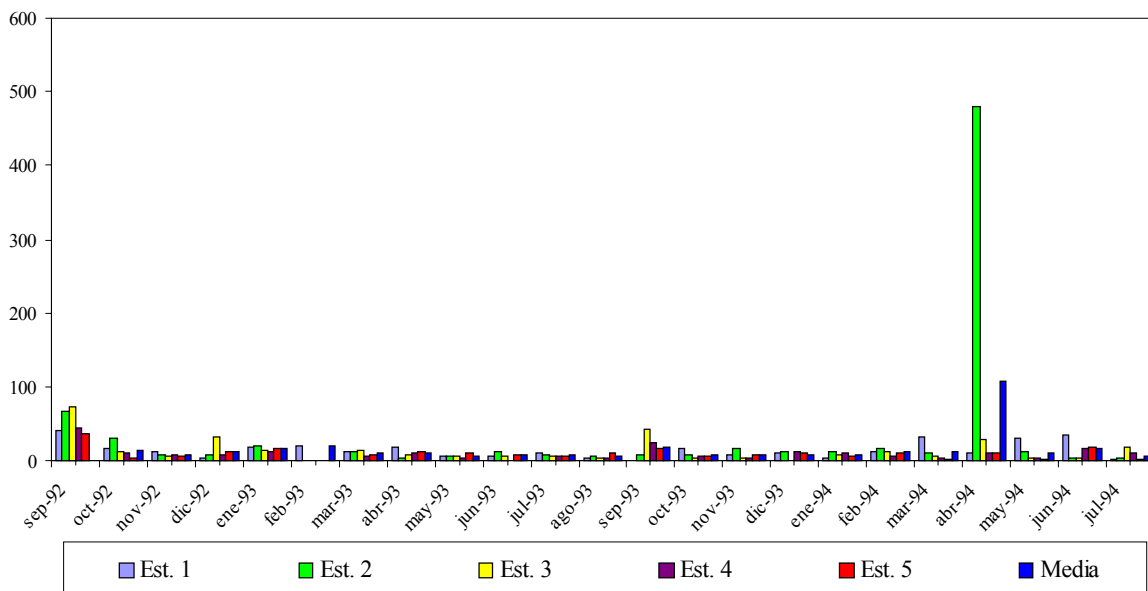


Figura 1.4.- Variación temporal de la concentración de manganeso. (ng l⁻¹).

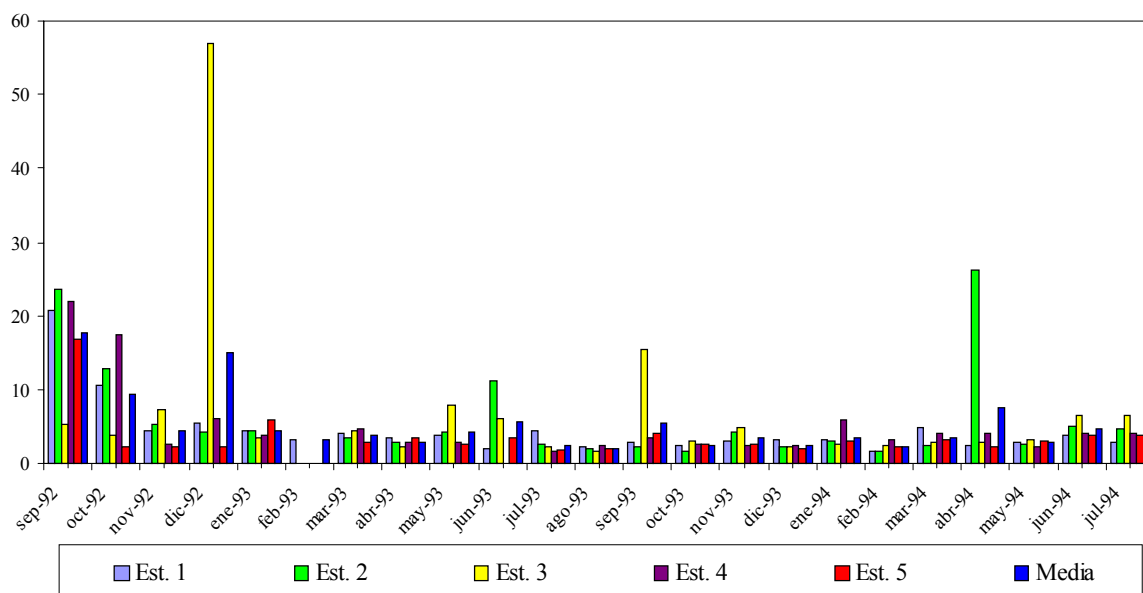


Figura 1.5.- Variación temporal de la concentración de hierro. ($\mu\text{g l}^{-1}$)

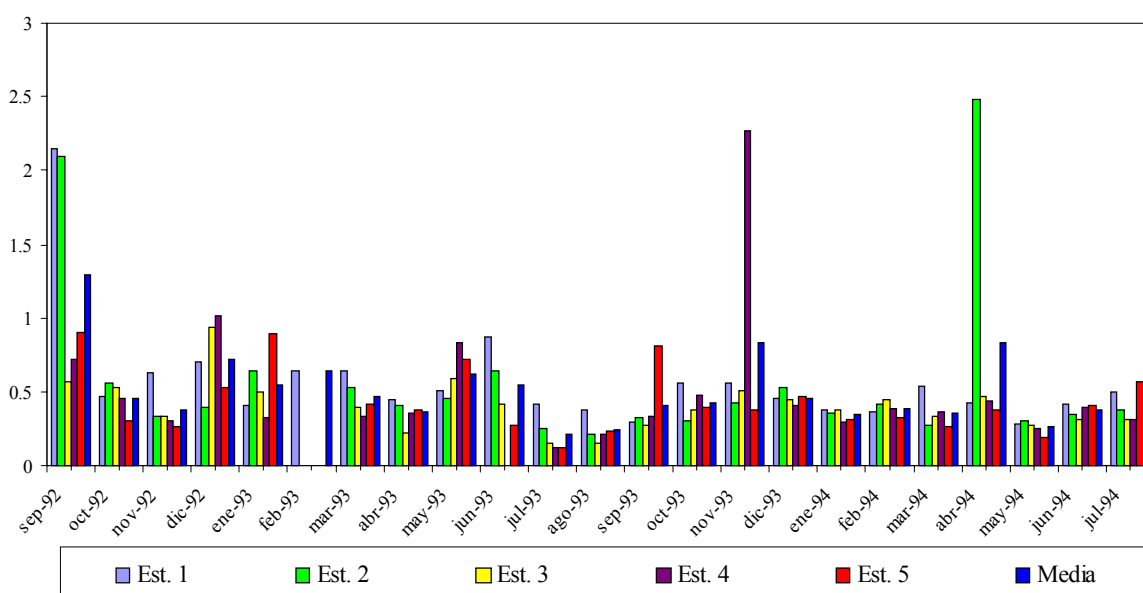


Figura 1.6.- Variación temporal de la concentración de níquel. (ng l^{-1}).

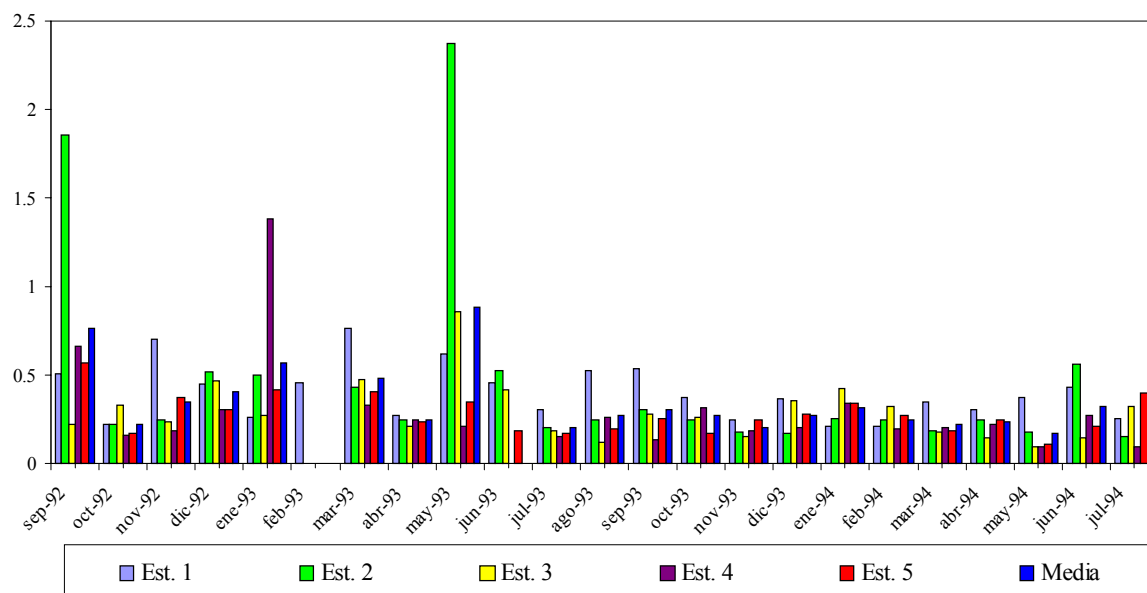


Figura 1.7.- Variación temporal de la concentración de cobre. (ng l^{-1})

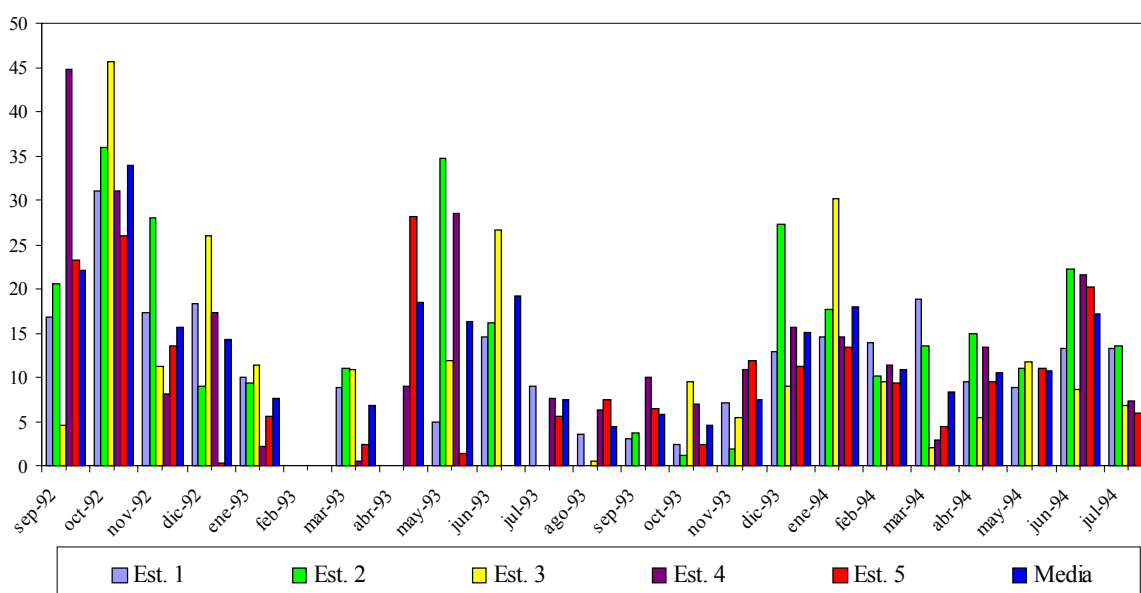


Figura 1.8.- Variación temporal de la concentración de plata. (ng l^{-1}).

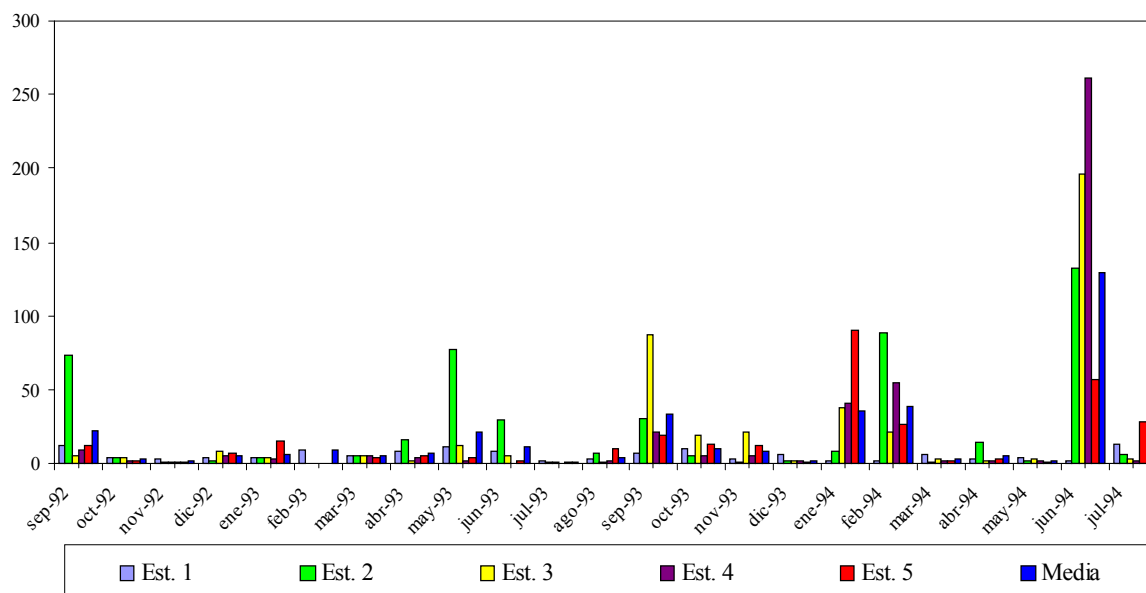


Figura 1.9.- Variación temporal de la concentración de zinc. ($\mu\text{g l}^{-1}$)

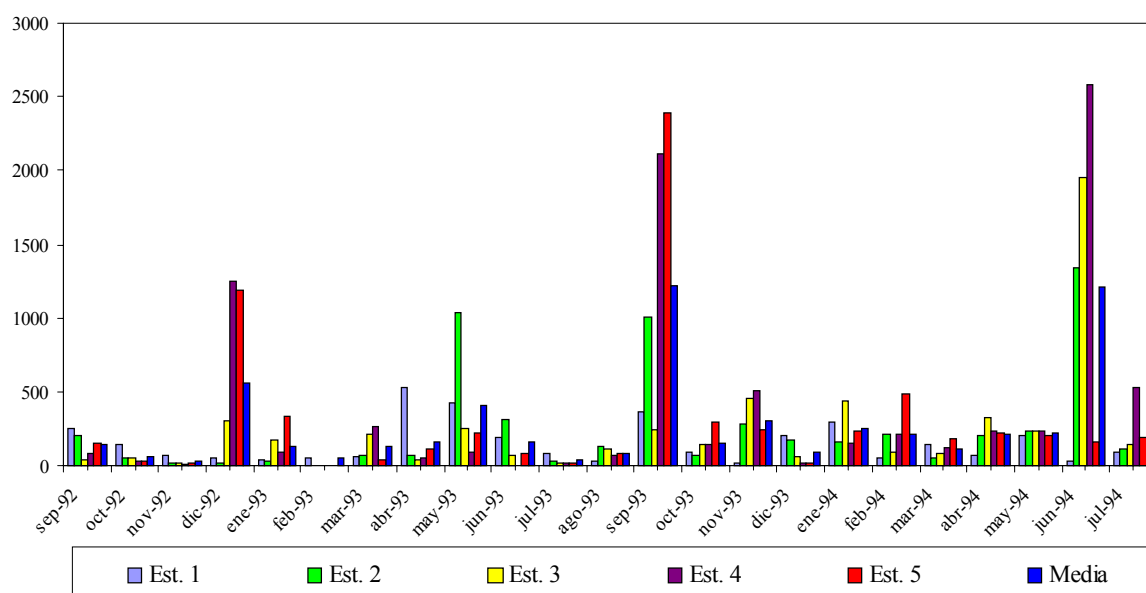


Figura 1.10.- Variación temporal de la concentración de cadmio. (ng l^{-1}).

En las Tablas 1.2 y 1.3 se comparan los valores máximos y mínimos encontrados para cada metal con los encontrados por otros autores para aguas costeras y oceánicas.

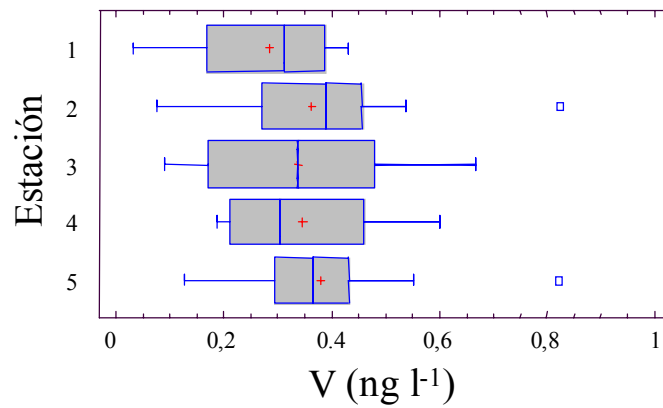


Fig. 1.11.- Diagrama “box-and-whiskers” para las concentraciones de vanadio por estaciones de muestreo (ng l⁻¹).

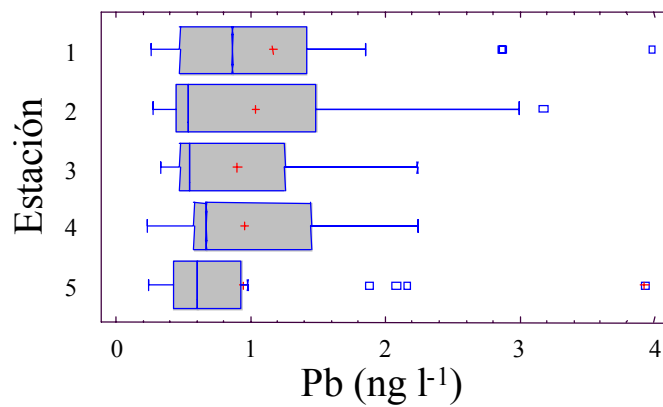


Fig. 1.12.- Diagrama “box-and-whiskers” para las concentraciones de plomo por estaciones de muestreo (ng l⁻¹).

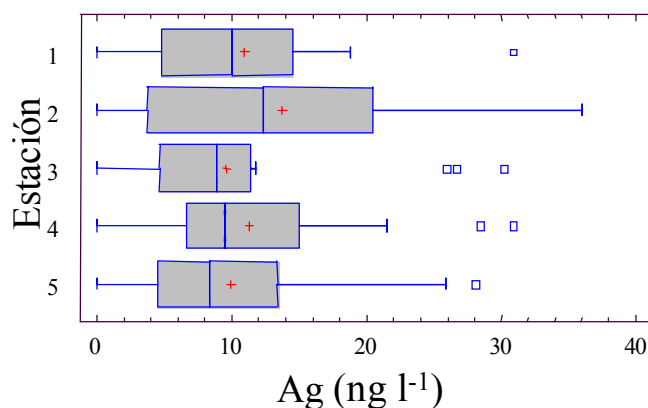


Fig. 1.13.- Diagrama “box-and-whiskers” para las concentraciones de plata por estaciones de muestreo (ng l^{-1}).

En dichas tablas se aprecia que los valores de plomo, cobre, hierro y níquel encontrados por Díaz y col. (91) para la zona costera de la ciudad de Santa Cruz de Tenerife, al norte de nuestra zona de muestreo (ver mapa en la Introducción), son muy superiores a los encontrados en este estudio para la zona de Las Galletas, mientras que los valores de cadmio y zinc presentan rangos muy similares. Cabría esperar estos niveles superiores ya que la zona del litoral de Santa Cruz está mucho más industrializada y cuenta con varios emisarios submarinos de aguas residuales urbanas e industriales como ya se ha dicho en la Introducción (pag. 34).

De forma general el cadmio se presenta con unos valores similares a los encontrados para el resto de las zonas costeras reseñadas en la bibliografía, exceptuando los datos encontrados por Kokovides (84) para las costas de Atenas, mientras que los valores mínimos son del mismo orden de magnitud que los reseñados para aguas oceánicas.

El rango de datos obtenidos por nosotros para el cromo engloba tanto a los datos recogidos para las distintas zonas costeras como a los encontrados por diferentes autores para las aguas oceánicas.

El cobre se presenta en cantidades inferiores a las descritas en la mayoría de las referencias bibliográficas tanto para aguas costeras como oceánicas, exceptuando los datos

obtenidos por McManus (85) para las aguas del Mar del Norte. Esta misma pauta se repite igualmente para las concentraciones de níquel y plomo.

Los valores encontrados para las concentraciones de vanadio son netamente inferiores a las encontradas tanto para las zonas costeras del mar del Japón como para el Océano Atlántico (86).

Para las concentraciones de zinc, los datos obtenidos son comparables tanto con los valores de las aguas oceánicas como con las aguas costeras de la bibliografía (84, 85, 87, 88, 89,90), sin que parezcan existir diferencias importantes de concentración entre ambos ambientes marinos.

Las concentraciones de hierro se presentan superiores a las encontradas en zonas oceánicas (92,93,86) y con valores comparables con los de la mayoría de las zonas costeras (84,92,94,90). En cuanto al manganeso puede observarse que se encuentra en concentraciones bajas comparadas con algunas zonas costeras mientras que el rango de variación encontrado por nosotros engloba a los valores de las zonas oceánicas y muchos de los obtenidos en otras zonas costeras.

1.2.- Tratamiento estadístico de los datos analíticos

Dado que uno de los objetivos de nuestro trabajo es el de contribuir al establecimiento de los niveles de fondo de la contaminación por metales pesados en las agua costeras de las Islas Canarias y, si es posible, establecer las fuentes de inyección de estos contaminantes, especialmente, al medio ambiente costero, en este apartado se realiza un estudio quimiométrico más profundo de los datos analíticos.

1.2.1.- Estudio de “outliers”

Tal como se ha dicho en el apartado 1 de este capítulo, una vez comenzado el análisis de los datos analíticos se detectó la presencia de lo que parecen ser datos aberrantes, *outliers*, que distorsionaban posteriormente tanto las correlaciones como los histogramas de frecuencia y, por lo tanto, el comportamiento general de los datos. Hemos de recordar que dichos datos aberrantes posiblemente están indicando la presencia de lo que pudiéramos

Tabla 1.2.- Comparación de los datos obtenidos en este trabajo con los encontrados en la bibliografía para otras zonas costeras

Ref.	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Localización
Unidades	ng l ⁻¹	µg l ⁻¹	ng l ⁻¹	µg l ⁻¹	ng l ⁻¹	ng l ⁻¹	ng l ⁻¹	ng l ⁻¹	ng l ⁻¹	
Este estudio	0,22-19,3	0,03-2,45	2,40-4359	0,60-481	1,56-56,9	0,12-2,48	0,09-2,37	0,61-261	11,6-2586	Islas Canarias
89	20-116000				4,54-506	500-13700	400-173000	0,4-110	70-1600	Islas Canarias
33						531	453	0,241	85,4	Mar Adriático
92	70			3	8	700	650	0,8	15	Mar Báltico
93				13	0,341	490	256	0,2	20	Antártida
86						410-528	508-635	1,9-2,6		Mar de Irlanda
90		1460			1,5	236	308	1,42	16	Mar del Japón
88	30-12200			20-3080		60-41900	30-16000	0,02-120	8-2300	Costas de Grecia
94			110-130	80-95		150-210	140-190		28-55	Antártida
83	12000-75000		6000-14000	3000-18000	25-240	1000-50000	3000-61000	8-78	1000-10000	Costas de Atenas

Tabla 1.3.- Comparación de los datos obtenidos en este trabajo con los encontrados en la bibliografía para otras zonas oceánicas

Ref.	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Localización
Unidades	ng l ⁻¹	µg l ⁻¹	ng l ⁻¹	µg l ⁻¹	ng l ⁻¹	ng l ⁻¹	ng l ⁻¹	ng l ⁻¹	ng l ⁻¹	
Este estudio	0,22-19,3	0,03-2,45	2,40-4359	0,60-481	1,56-56,9	0,12-2,48	0,09-2,37	0,61-261	11,6-2586	Islas Canarias
14								7,1		Noreste del Pacífico
90		1300			0,546	164	390	0,544	<10	Océano Atlántico
95						140	108	0,17	6,9	Mar Mediterráneo
96						152	50	0,052	1,12 – 11,35	Océano Índico
22						99-176	44-108		11,24–14,05	Atlántico Norte
87						146-311	32-83	0,0005-123	0,22-55,07	Pacífico Norte
97						252	117	241	19,1	Mar de Norte
84	5,71-17,56						12,35-13,34	50,3-106,1	0,54-0,59	Estrecho de Dover
	0,37-1,00					6,83-15,0	1,60-2,40	4,90-7,60	0,25-0,30	Mar del Norte
			10,10			12,6		18,5	0,68	Sur de Inglaterra
10									14,61	Sur de Nueva Zelanda
									68,56	Mar de Bering
									13,48	Este de Japón
91				81	0,14	453	118	0,406	72	Mar de China
85					0,3					Antártida
88							180-230			Océano Atlántico

denominar "inyecciones" puntuales de contaminantes metálicos tal como ya se indicó.

Por ello se procedió al reconocimiento de estos datos aberrantes utilizando el diagrama clásico de box-and-whiskers aplicado al global de los datos obtenidos para cada metal estudiado.

Así, por ejemplo, al estudiar el diagrama box-and-whiskers en el caso de los valores de la concentración de cobre, Fig. 1.14, se aprecia la presencia de tres resultados aberrantes con valores de 1,38, 1,85, y 2,37 ng l^{-1} .

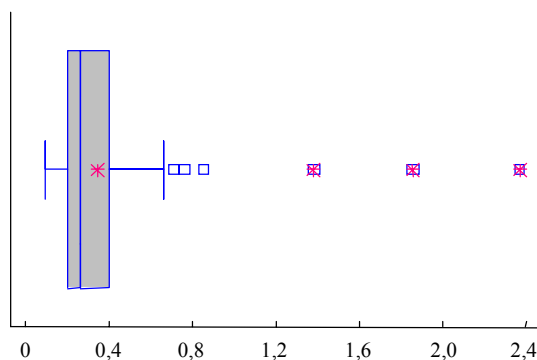


Figura 1.14.- Diagrama box-and-whiskers para las concentraciones de cobre (ng l^{-1}).

De forma similar se actuó con las restantes variables, eliminándose esos datos aberrantes de los restantes que van a configurar la matriz final de datos antes de continuar con el tratamiento estadístico.

1.2.2.- Histogramas de frecuencia y test de normalidad.

A continuación se ensayaron los ajustes de los diferentes histogramas de frecuencia para cada metal en estudio a distribuciones de tipo exponencial, valor extremo, log-normal, normal y weibull.

Los resultados de este estudio se recogen en la Tabla 1.4. Los histogramas de frecuencia de todos ellos se ajustan a las distribuciones indicadas en esa tabla con un nivel de

confianza igual o superior al 90% excepto en el caso del plomo, cuya distribución de frecuencias no se ajusta satisfactoriamente a ninguna de aquellas distribuciones debido probablemente a las mayores fluctuaciones que presentan sus valores de concentración. En la Figura 1.15 se incluyen las representaciones gráficas de dichos ajustes.

Tabla 1.4.- Ajustes de las distribuciones de frecuencias para los diferentes metales.

Metal	Distribución	Metal	Distribución
Plomo	No se ajusta	Níquel	Lognormal
Vanadio	Normal	Cobre	Lognormal
Cromo	Lognormal	Plata	Weibull
Manganeso	Lognormal	Cadmio	Weibull
Hierro	Lognormal	Zinc	Lognormal

1.2.3.- Análisis de varianza

A continuación se realizó un estudio de los datos utilizando el Análisis de Varianza (ANOVA) encaminado a encontrar diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de los metales en agua de mar usando como criterio de discriminación las estaciones y los meses en los que se realizó el muestreo.

Como se sabe, una de las premisas que tienen que cumplirse para que el ANOVA tenga validez consiste en que las variables estudiadas presenten una distribución normal, condición que como puede verse sólo cumplen las concentraciones de vanadio. Por este motivo se ensayaron diferentes funciones matemáticas tendentes a ajustar los histogramas de frecuencia a una distribución normal. Las funciones de normalización que finalmente ajustaron los histogramas de frecuencia de las diferentes variables se muestran en la Tabla 1.5. Aplicando estas transformadas, se obtuvieron las gráficas que se presentan en la Fig. 1.16 que en todos los casos se ajustan a una distribución normal con una probabilidad mayor del 90%.

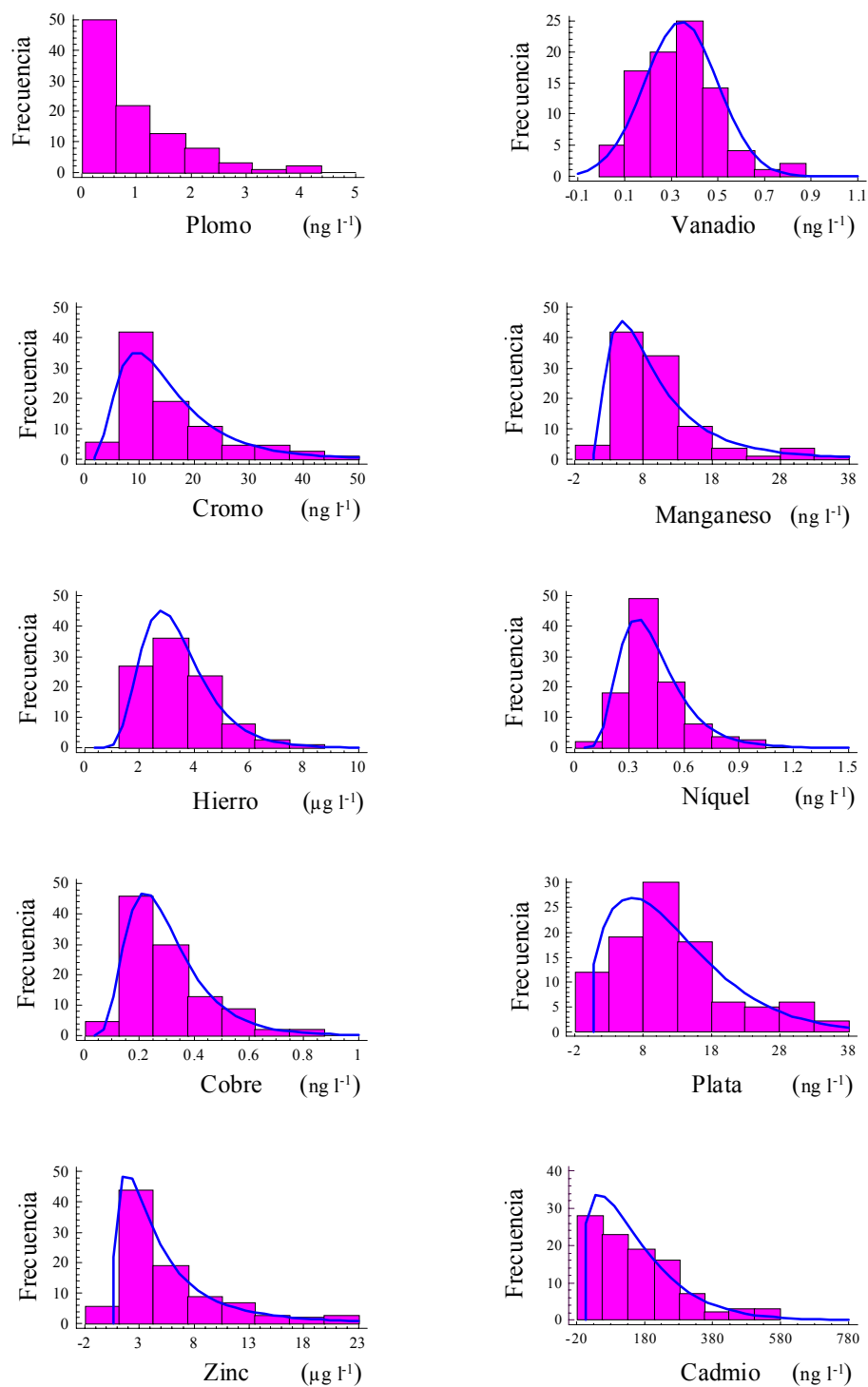


Fig. 1.15.- Ajustes de los histogramas de frecuencia a diferentes tipos de distribuciones.

Tabla 1.5. Funciones de normalización.

Variable	Función
Pb	$(1 + \text{Pb})/\text{Pb}$
Cr	$\log \text{Cr}$
Mn	$\log(1 + \text{Mn})$
Fe	$\log \text{Fe}$
Ni	$\log \text{Ni}$
Cu	$\log [(1 + \text{Cu}) / \text{Cu}]$
Ag	$\sqrt{\text{Ag}}$
Zn	$\log \text{Zn}$
Cd	$\log(1 + \text{Cd})$

Otra de las premisas necesarias para que los resultados del ANOVA sean fiables es que las desviaciones estándar de los grupos de datos a analizar (estaciones, meses, etc.) para cada variable no sean estadísticamente diferentes con un 95% de confianza, en cuyo caso también carecerían de valor la mayor parte de los tests estadísticos comunes. En estos casos se recurre al test de Kruskal-Wallis que busca diferencias estadísticamente significativas entre medianas.

Una vez que el test ha detectado la presencia de medianas estadísticamente diferentes, éstas se identifican mediante un gráfico box-and-whiskers modificado, mostrando la mediana y el intervalo del 95 % de confianza para la mediana.

En todos los casos se compararon las diferencias estadísticamente significativas que se encontraron para las variables transformadas (normalizadas) y no transformadas ya que algunos autores sugieren que los métodos de ANOVA son lo suficientemente robustos como para aceptar datos con distribuciones no normales.

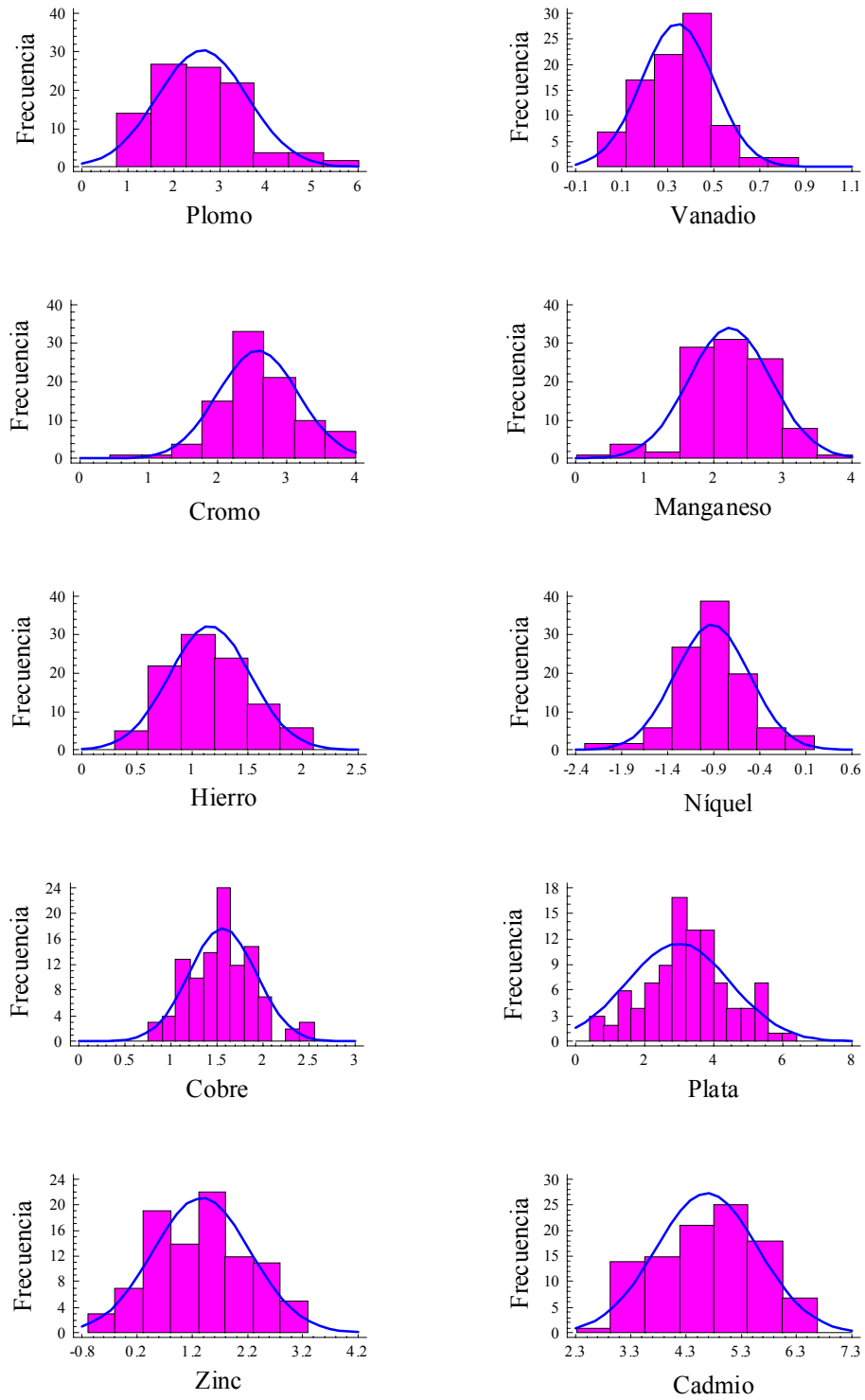


Figura 1.16.- Histogramas de las concentraciones metálicas normalizadas

1.2.3.1.- Diferencias por estaciones de muestreo.

Se compararon los resultados del ANOVA obtenidos a partir de los datos normalizados y sin normalizar, encontrándose que en ambos casos no existen diferencias estadísticamente significativas para las concentraciones de plata, cadmio, cromo, manganeso, níquel, cromo y vanadio, Tabla 1.6 entre las cinco estaciones de muestreo de agua de mar. La única diferencia encontrada entre los resultados de los dos análisis fue la imposibilidad de obtener resultados con el ANOVA para algunas de las variables no normalizadas al no cumplirse la premisa de la no existencia de diferencias estadísticamente significativas entre las desviaciones estándar. En estos casos la comparación se realizó utilizando los valores de las respectivas medianas, en lugar de los valores de las respectivas medias, y el test de Kruskal-Wallis, encontrándose también como resultado la inexistencia de diferencias significativas entre las medianas para los metales ya mencionados.

Tal como se indica en la Tabla 1.6 en el caso del cobre aparecen diferencias estadísticamente significativas por ambos métodos entre la estación 1 y las restantes, ya que aquella presenta un valor de la media de $0,40 \mu\text{g l}^{-1}$, muy superior a los valores de medias de las restantes cuatro estaciones de muestreo, tal como puede verse en las Figs. 1.17 y 1.18.

Tabla 1.6. Resultados del Análisis de Varianza por estaciones de muestreo

Variable	Variable normalizadas		Variables sin normalizar	
	Resultado	Test	Resultado	Test
Plomo	No	ANOVA	No	ANOVA
Vanadio	No	ANOVA	No	ANOVA
Cromo	No	ANOVA	No	ANOVA
Manganeso	No	ANOVA	No	Kruskal-Wallis
Hierro	No	ANOVA	No	Kruskal-Wallis
Níquel	Si	ANOVA	No	Kruskal-Wallis
Cobre	Si	ANOVA	Si	ANOVA
Plata	No	ANOVA	No	ANOVA
Zinc	Si	ANOVA	No	Kruskal-Wallis
Cadmio	No	ANOVA	No	ANOVA

Las mayores discrepancias entre los resultados alcanzados por ambos métodos aparecen en los casos del níquel y del zinc, dándose por válido el resultado obtenido con las variables normalizadas al ser el resultado matemáticamente más riguroso. Así, el zinc, Fig. 1.19, presenta diferencias estadísticamente significativas para la transformación logarítmica de sus concentraciones, entre la estación uno y las estaciones tres y cinco que presentan medias sensiblemente más bajas que las demás.

Igualmente, la transformada logarítmica para el níquel presenta diferencias estadísticamente significativas entre la estación uno y las estaciones tres, cuatro y cinco con una media más alta en aquella que en estas, tal como puede observarse en la Fig. 1.20.

Todas estas diferencias entre estaciones podrían atribuirse a la actividad del refugio pesquero sobre la estación de muestreo nº 1, ver la Figura 3 de la parte experimental, ya que no puede olvidarse que es muy amplia la utilización de algicidas con base de cobre en algunas pinturas antiincrustantes con las que se protegen los cascos de las embarcaciones y de componentes galvanizados (ánodos de sacrificio) y/o niquelados en muchas artes de pesca (alambre de nicrom, etc.) y otros objetos (anclotes, bitas, embellecedores, etc.) utilizados en la actividad pesquera que pueden ser los responsables de las diferencias estadísticamente

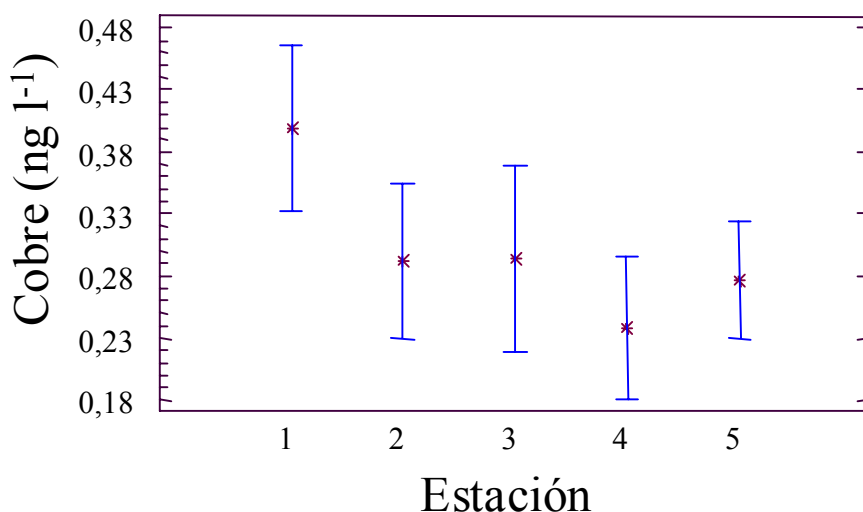


Figura 1.17. Valores medios (95% de confianza) de las concentraciones de cobre en las diferentes estaciones de muestreo.

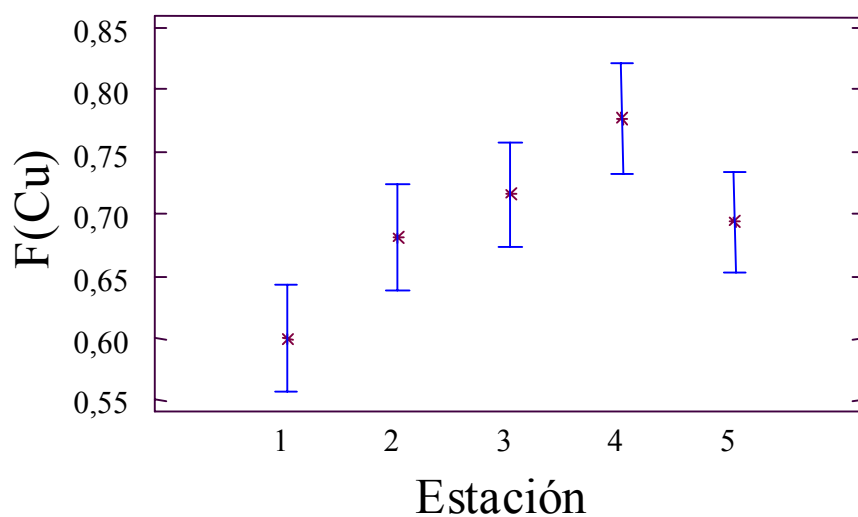


Figura 1.18.- Valores medios (95% de confianza) de la transformada de la concentración de cobre en las diferentes estaciones de muestreo.

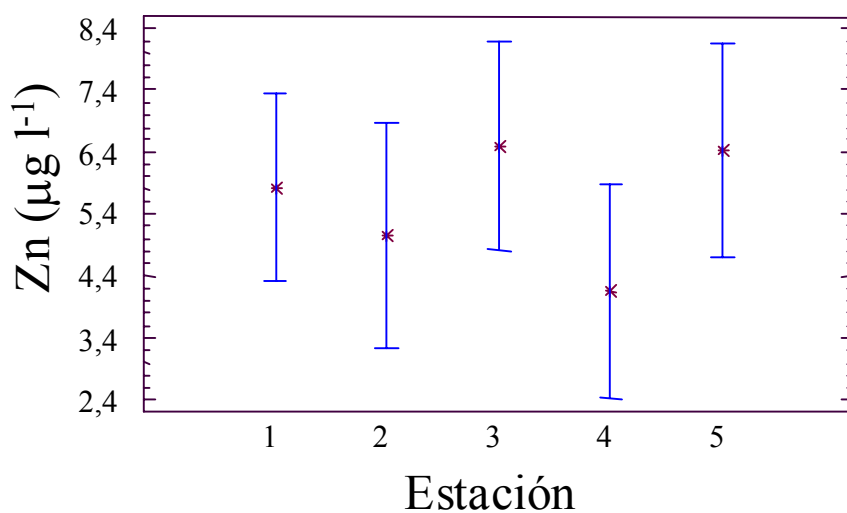


Figura 1.19.- Valores medios (95% de confianza) de las concentraciones de zinc en las diferentes estaciones de muestreo.

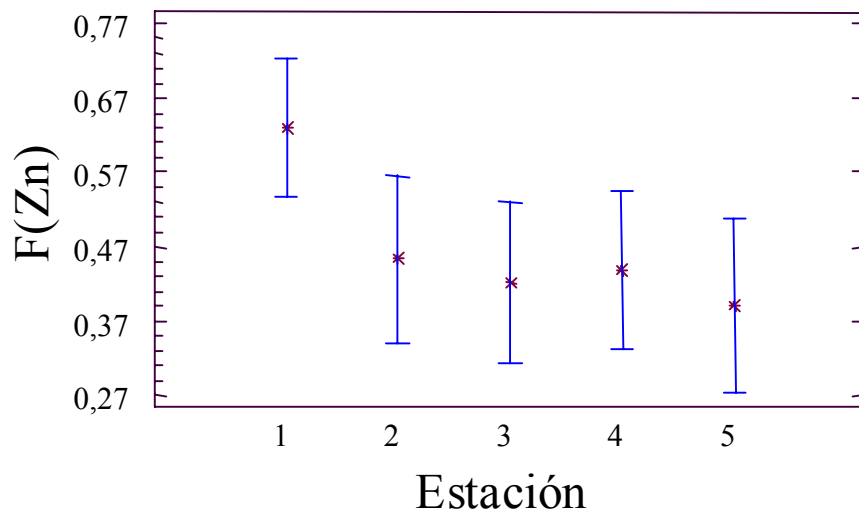


Figura 1.20.- Valores medios (95% de confianza) de la transformada logarítmica de las concentraciones de zinc en las diferentes estaciones de muestreo.

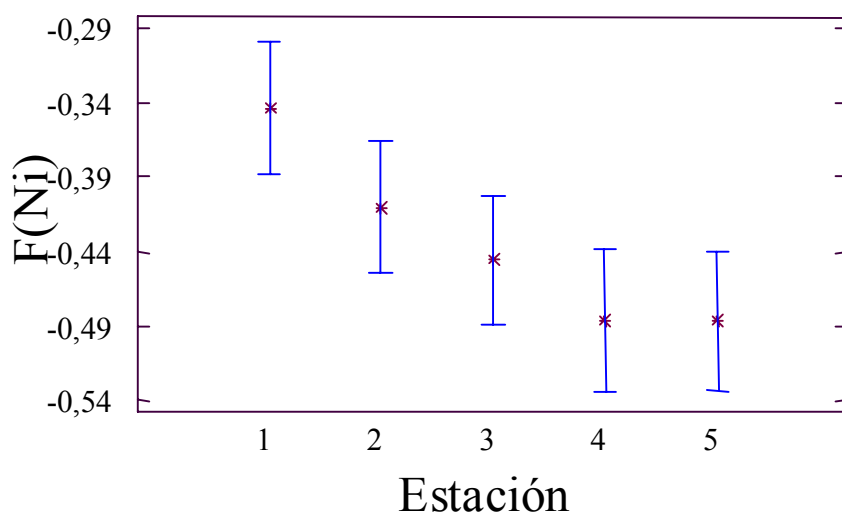


Figura 1.21.- Valores medios (95% de confianza) de las concentraciones de níquel en las diferentes estaciones de muestreo.

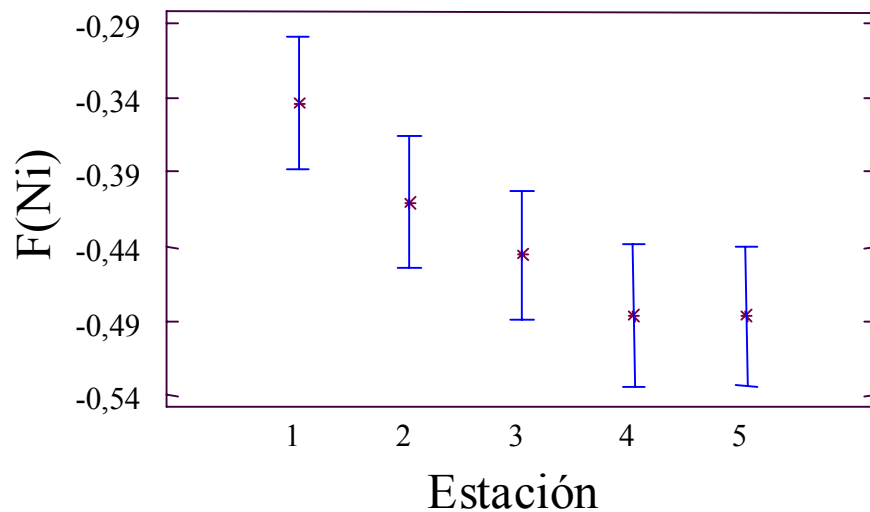


Figura 1.22. Valores medios (95% de confianza) de la transformada de la concentración de níquel en las diferentes estaciones de muestreo.

significativas encontradas para las concentraciones de estos metales, Cu, Zn y Ni, en la estación nº 1.

1.2.3.2.- Diferencias por fechas de muestreo

De la misma manera que para las estaciones de muestreo, se realizó un Análisis de Varianza para el conjunto de las muestras buscando diferencias estadísticamente significativas entre las diferentes fechas, meses, de muestreo. Los resultados de dicho análisis se presentan en la Tabla 1.7.

Tal como puede observarse en dicha tabla, en este caso los resultados de las variables normalizadas y no normalizadas son similares, si bien en el caso de las variables no normalizadas, es necesario recurrir mayoritariamente a la aplicación del test de Kruskal-Wallis no siendo válido el ANOVA clásico, salvo en el caso del vanadio.

1.3.- Estudio de correlaciones.

Para establecer posibles interrelaciones entre los diferentes metales cuantificados en agua se llevó a cabo un estudio de correlaciones entre las concentraciones de los mismos, así como de sus correlaciones logarítmicas y semilogarítmicas.

Tabla 1.7.- Resultados del Análisis de Varianza por fechas de muestreo.

Variable	Variable normalizadas		Variable sin normalizar	
	Resultado	Test	Resultado	Test
Plomo	Si	ANOVA	Si	Kruskal-Wallis
V	Si	ANOVA	Si	ANOVA
Cromo	Si	Kruskal-Wallis	Si	Kruskal-Wallis
Manganeso	No	Kruskal-Wallis	No	Kruskal-Wallis
Hierro	Si	ANOVA	Si	Kruskal-Wallis
Níquel	Si	Kruskal-Wallis	Si	Kruskal-Wallis
Cobre	Si	ANOVA	Si	Kruskal-Wallis
Plata	Si	Kruskal-Wallis	Si	Kruskal-Wallis
Zn	Si	ANOVA	Si	Kruskal-Wallis
Cadmio	Si	ANOVA	Si	Kruskal-Wallis

En las tablas 1.8, 1.9 y 1.10 se agrupan los coeficientes de correlación obtenidos entre las variables utilizadas, resaltándose en negrita aquellas que presentan significaciones menores de 0.01, que, a su vez, para una mejor visualización, se incluyen en la tabla 1.11 y en las Figuras 1.23 y 1.24.

Cabe destacar el caso de la relación entre las concentraciones de níquel y cobre tanto directa [Ni] vs [Cu] como las correspondientes semilogarítmicas y logarítmicas lo que podría estar indicando una procedencia común para ambos metales (alambres metálicos utilizados en la fabricación de nasas, pandorgas, embellecedores de latón en las embarcaciones, carenados de placas de cobre de las mismas, hélices y bits de bronce, etc).

No parece extrañar la existencia de correlaciones directas, semilogarítmicas y logarítmicas entre las concentraciones de zinc y cadmio, dadas sus similitudes mineralógicas y la utilización de ánodos de sacrificio contruidos con zinc.

De forma similar podrían explicarse las correlaciones entre plomo y cobre y entre plomo y níquel si suponemos que el plomo se encuentra como impureza en aquellos materiales.

Más problemática se presenta la interpretación de las correlaciones entre las correlaciones de cromo y manganeso, independientemente de su procedencia. En nuestra opinión sólo cabe suponerla originada por la adsorción de cromo sobre el coloide natural de óxidos hidratados de manganeso, presente siempre en el agua de mar debido a su pH natural y a la concentración de oxígeno disuelto. Recordemos que en aguas de mar bien oxigenadas el cromo tiende a encontrarse como ión cromato. Sin embargo los efectos cinéticos hacen que el Cr(III), presente fundamentalmente como Cr(OH)_2^+ y Cr(OH)_3 , aparezca en cantidades significativas y el Cr(OH)_2^+ tiende a adsorberse sobre las partículas de óxidos hidratados de manganeso (99).

Tabla 1.9.- Coeficientes de correlación para las relaciones semilogarítmicas entre las concentraciones metálicas.

	log[Ag]	log[Cd]	log[Cr]	log[Cu]	log[Fe]	log[Mn]	log[Ni]	log[Pb]	log[V]	log[Zn]
Ag		-0,0273	0,0434	0,1073	0,2359	0,1645	0,3083	0,1264	0,2871	-0,0037
		0,7883	0,6827	0,2758	0,0194	0,1002	0,0015	0,2173	0,0067	0,9721
Cd	-0,0839		0,1329	-0,0555	0,0923	0,0002	0,1293	0,1332	-0,0531	0,3332
	0,4344		0,2308	0,5851	0,3867	0,9983	0,2068	0,1981	0,6399	0,0014
Cr	-0,1630	0,1367		0,1888	0,0618	0,3859	0,3602	0,2199	0,0314	0,2410
	0,1434	0,2180		0,0748	0,5675	0,0002	0,0005	0,0471	0,7864	0,0348
Cu	0,0816	0,0289	0,1743		0,3337	0,0376	0,4911	0,4329	0,0104	0,3456
	0,4319	0,7767	0,1005		0,0008	0,7101	0,0000	0,0000	0,9240	0,0007
Fe	0,2016	0,0735	0,0381	0,2899		0,0685	0,3538	0,1538	0,1172	0,1811
	0,0582	0,4914	0,7243	0,0040		0,5048	0,0004	0,1501	0,2913	0,0972
Mn	0,1667	0,0764	0,4460	0,1133	0,1063		0,3073	0,0534	0,1527	0,1914
	0,1123	0,4668	0,0000	0,2619	0,2999		0,0018	0,6151	0,1655	0,0757
Ni	0,1925	0,1614	0,3156	0,4983	0,3526	0,2417		0,4185	0,0118	0,4701
	0,0630	0,1143	0,0023	0,0000	0,0004	0,0149		0,0000	0,9136	0,0000
Pb	-0,0449	0,1711	0,2072	0,3895	0,1272	0,0824	0,3504		-0,0506	0,2403
	0,6782	0,0974	0,0617	0,0001	0,2348	0,4374	0,0005		0,6599	0,0267
V	0,3177	-0,0367	0,1460	0,0305	0,0755	0,0730	0,1122	0,0950		-0,0327
	0,0046	0,7463	0,2052	0,7808	0,4977	0,5093	0,3008	0,4082		0,7789
Zn	-0,0166	0,3985	0,1282	0,2135	0,1533	0,0689	0,3725	0,1816	-0,0658	
	0,8817	0,0001	0,2632	0,0399	0,1589	0,5238	0,0003	0,0943	0,5697	

Tabla 1.11. Resumen de Correlaciones con significaciones menores de 0.01 y coeficiente de correlación ≥ 0.4

Variables	R	p
[Ni] vs [Cu]	0,4821	0,0000
log[Cu] vs [Ni]	0,4983	0,0000
log[Ni] vs [Cu]	0,4911	0,0000
log[Ni] vs log[Cu]	0,5207	0,0000
log[Zn] vs [Ni]	0,4701	0,0000
log[Zn] vs log[Ni]	0,5220	0,0000
[Mn] vs [Cr]	0,4433	0,0000
log[Cr] vs [Mn]	0,4460	0,0000
log[Mn] vs log[Cr]	0,4463	0,0000
[Pb] vs [Cu]	0,4228	0,0000
log[Pb] vs [Cu]	0,4329	0,0000
log[Pb] vs log[Cu]	0,4061	0,0000
log[Pb] vs [Ni]	0,4185	0,0000
log[Ni] vs log[Fe]	0,4003	0,0000
log[Cd] vs [Zn]	0,3985	0,0001
log[Cd] vs log[Zn]	0,4411	0,0000

Tabla 1.12.- Análisis de componentes principales a partir de la matriz de datos de concentraciones metálicas en agua de mar

Componente	Valor propio	% Varianza	% Varianza acumulada
1	3,0042	30,04	30,04
2	1,8921	18,92	48,96
3	1,5071	15,07	64,03
4	1,1883	11,88	75,91
5	0,7219	7,21	83,13
6	0,6429	6,43	89,56
7	0,4357	4,35	93,92
8	0,3498	3,49	97,42
9	0,2282	2,28	99,70
10	0,0293	0,29	100,000

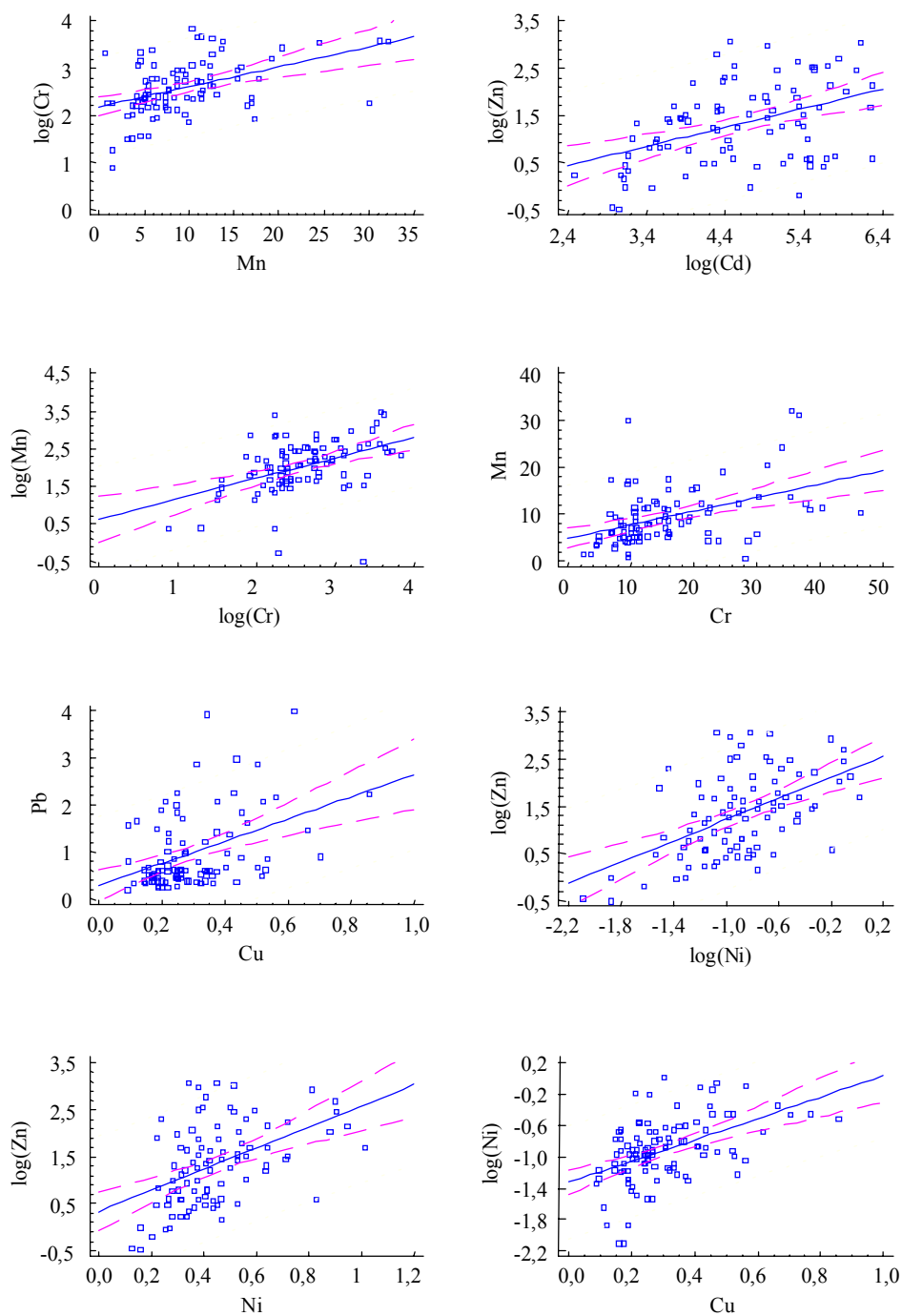


Fig.1.23.- Representaciones gráficas de las correlaciones entre algunas variables metálicas en agua de mar.

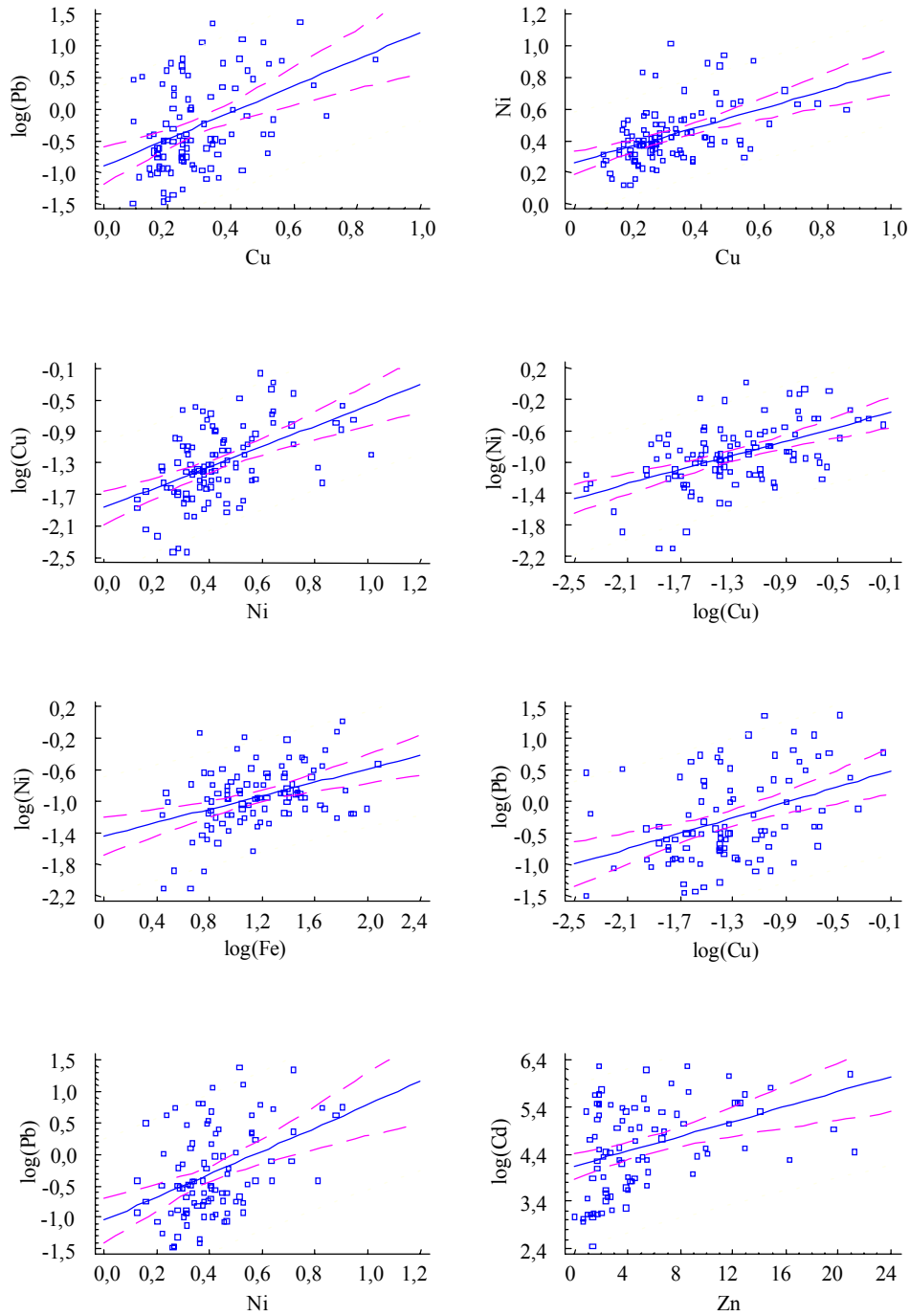


Fig 1.24.- Representaciones gráficas de las correlaciones entre algunas variables metálicas en agua de mar.

1.4.- Análisis de Componentes Principales y de Factores.

Con objeto de reducir la dimensionalidad del espacio inicial de las variables y, al tiempo, poner de manifiesto las posibles asociaciones entre ellas, se procedió a un estudio de componentes principales sobre la matriz de datos sin depurar.

La matriz de datos está formada por 110 muestras de agua de mar y las 10 variables, concentraciones, cuantificadas en cada una de ellas, sin eliminar ninguno de los “outliers”.

En la tabla 1.12 se presentan la varianza inicial para cada uno de los componentes. Se observa que se pueden extraer cuatro componentes principales (CP) significativos con valores propios >1 . El C.P.-1 retiene el 30,0 % de la varianza total del sistema, en tanto que el C.P.-2 explica el 18.9 % de la misma y el tercer y cuarto componente explican el 15.1 % y el 11.9 % respectivamente de dicha varianza total. La representación gráfica “Scree plot”, Fig 1.25, confirma la extracción de esos cuatro componentes principales.

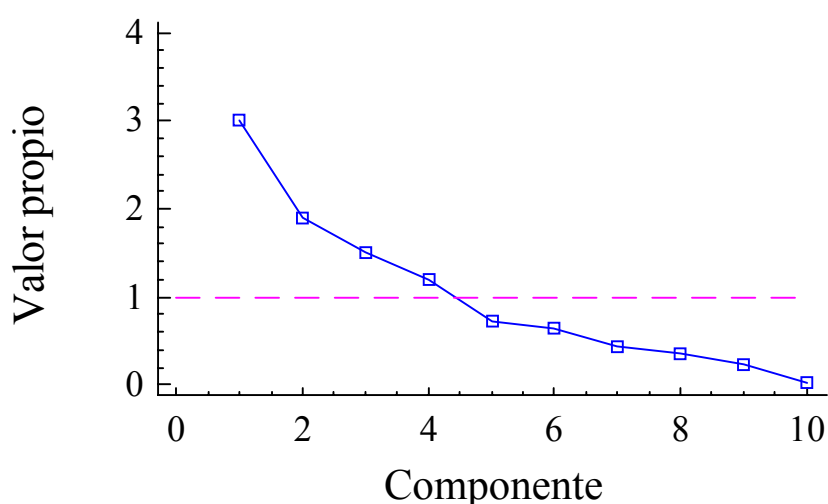


Fig 1.25.- “Scree plot” para la extracción de componentes principales a partir de la matriz de datos en agua de mar.

La representación gráfica de los pesos estadísticos de las concentraciones metálicas, variables primitivas, sobre el plano determinado por los componentes principales 1 y 2, Fig 1.26, permite observar la existencia de varios grupos de variables en dicho plano.

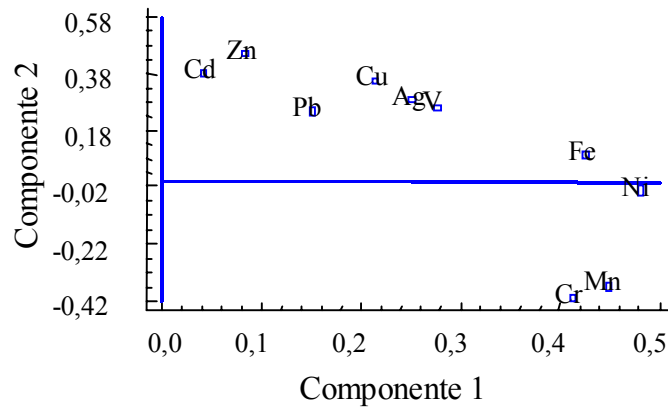


Fig. 1.26.- Pesos estadísticos de las variables sobre el plano PC2/PC1.

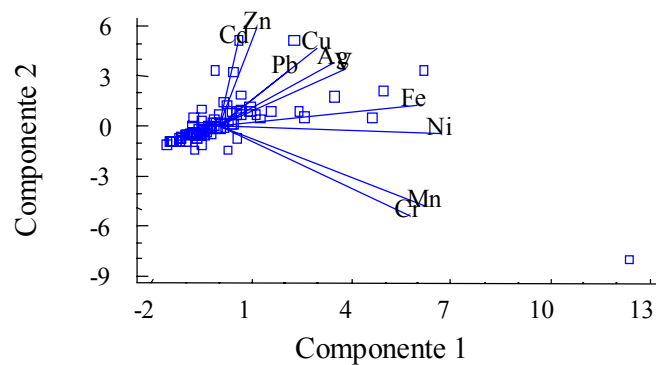


Fig 1.27.- “Biplot” obtenido a partir de la base de datos para concentraciones metálicas en agua de mar.

Así, en el cuadrante $-PC2/+PC1$ aparecen agrupadas las variables [Mn] y [Cr] con pesos estadísticos similares sobre ambos componentes. Este hecho confirma lo ya establecido a partir de los resultados del análisis de correlaciones ya expuestos y la asociación de ambos metales en el agua de mar, probablemente, por adsorción del cromo (III) sobre el coloide de óxido hidratado de manganeso. Un fenómeno de adsorción podría explicar, también la asociación que se presenta entre las concentraciones de hierro y níquel. Recuérdese que las

muestras fueron aciduladas antes de filtrar. La similitud del comportamiento químico entre zinc y cadmio puede explicar su asociación en el cuadrante +PC1/+PC2.

Más difícil parece la explicación del agrupamiento que, también en el cuadrante +PC1/+PC2, se presenta entre las variables V, Ag, Cu y Pb. Dado que según Ahrland (20) y Turner (99) a partir de datos termodinámicos, las especies mayoritarias en agua de mar son los iones mononucleares H_2VO_4^- y HVO_4^{2-} y el complejo NaHVO_4^- , cabe la posibilidad de formación de vanadatos insolubles o complejos de aquellos iones. El gráfico "biplot" en el que se representan simultáneamente las variables y las muestra objeto de estudio, en el plano definido por los componentes PC1 y PC2, Fig 1.27, indica que la mayoría de las muestras se encuentran dispuestas en torno al origen de coordenadas del sistema con otras serie de muestras dispersas en el espacio así definido. Estos hechos permiten concluir que los niveles de concentración metálica en el agua de mar de la zona objeto de nuestro estudio es muy uniforme apreciándose la aparición de inyecciones puntuales de contaminantes metálicos.

A partir de la matriz de datos sometida a una normalización Z ($Z = (x - \bar{x})/\sigma$) el análisis de factores, tabla 1.13, permite extraer cuatro factores que explican en total un 76% de la varianza del sistema.

Tabla 1.13.- Análisis de factores: Valores propios extraídos de la matriz de datos normalizada para agua de mar.

Factor	Valor propio	% Varianza	% Varianza acumulada
1	3,0042	30,04	30,04
2	1,8921	18,92	48,96
3	1,5071	15,07	64,03
4	1,1883	11,88	75,91
5	0,7219	7,21	83,13
6	0,6429	6,43	89,56
7	0,4357	4,35	93,92
8	0,3498	3,49	97,42
9	0,2282	2,28	99,70
10	0,0293	0,29	100,000

En la tabla 1.14, en la que se presente la distribución de los pesos estadísticos de las variables sobre esos cuatro factores (F), tras una rotación varimax, los mayores pesos

estadísticos sobre el F-1 se corresponden con las concentraciones de manganeso y cromo, en tanto que sobre el F-2 ejercen un mayor peso estadístico el vanadio y la plata. Sobre el F-3 aparecen zinc y cadmio y el plomo aparece sobre el F-4.

Tabla 1.14.- Matriz de factores de las concentraciones metálicas en agua de mar, tras una rotación varimax

	Factor1	Factor2	Factor3	Factor 4
Pb	0,0257	-0,1424	0,0340	0,8999
V	0,0663	0,8647	0,0004	0,0245
Cr	0,9639	-0,0584	-0,0163	-0,0823
Mn	0,9730	0,0065	0,0095	-0,0294
Fe	0,4769	0,4295	-0,0224	0,4445
Ni	0,6807	0,3898	0,0080	0,2851
Cu	-0,0128	0,3139	0,0919	0,6591
Ag	0,0360	0,7741	0,0638	0,0764
Zn	-0,0141	0,1436	0,8993	0,0322
Cd	0,0082	-0,0727	0,9050	0,0732

Estos resultados, así como las representaciones gráficas sobre los planos F-1/F-2, Fig. 1.28 y F-1/F-3, Fig 1.29, permiten aclarar las conclusiones a las que se llegó anteriormente con el análisis de Componentes Principales.

Así, si bien, las asociaciones Cr-Mn y Zn-Cd siguen manifestándose como tales, la asociación Fe-Ni parece no ser tan cierta.

El análisis de factores permite definir exactamente la situación anteriormente descrita para V, Ag, Pb y Cu. La asociación V-Ag queda perfectamente establecida apuntando a una posible existencia de vanadatos de plata en las muestras, pero Cu y Pb aparecen ahora como contaminantes individuales no asociados con los restantes metales pesados estudiados.

Seleccionando las variables que presentan mayores pesos estadísticos sobre cada uno de los cuatro factores extraídos, es decir, Mn, V, Cd y Pb, y por aplicación del método del “vecino más próximo” (distancia euclídea) se procedió a realizar un análisis de agrupamientos (Cluster Análisis) cuyos resultados se presentan en la Fig 1.30. En dicha figura puede observarse que existe un agrupamiento mayoritario que incluye al 74% de las muestras, dos agrupamientos minoritarios que incluyen el 7% y el 4% de muestras respectivamente y otras 12 muestras no incluidas en ningún agrupamiento.

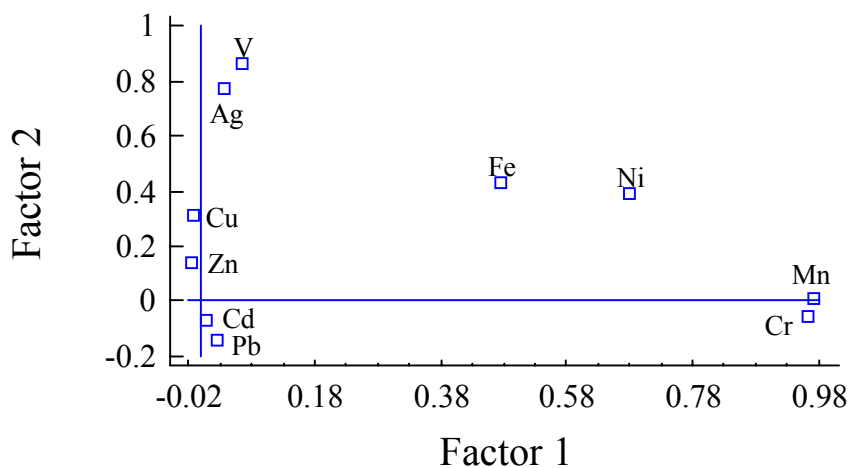


Fig 1.28.- Representación gráfica de los pesos estadísticos de las variables en el plano F-1/F-2

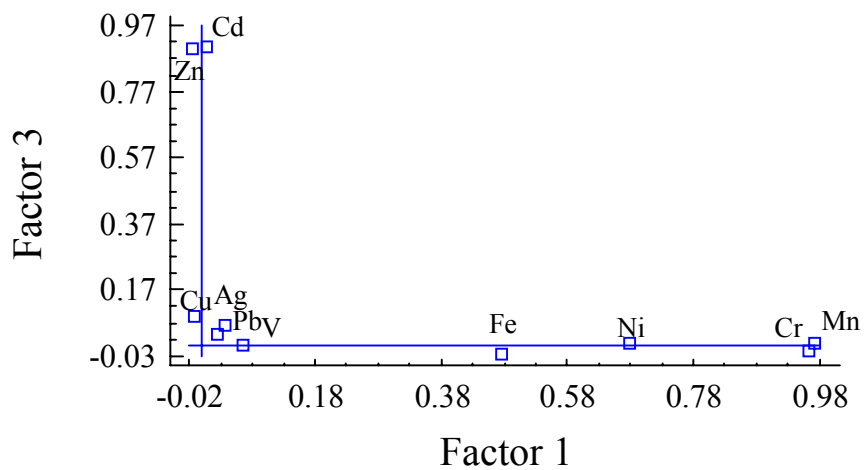


Fig 1.29.- Representación gráfica de los pesos estadísticos de las variables en el plano F-1 / F-3.

Estos hechos confirman lo ya dicho anteriormente de la existencia en esta zona de una contaminación de fondo muy uniforme, sobre la que se superponen inyecciones metálicas puntuales.

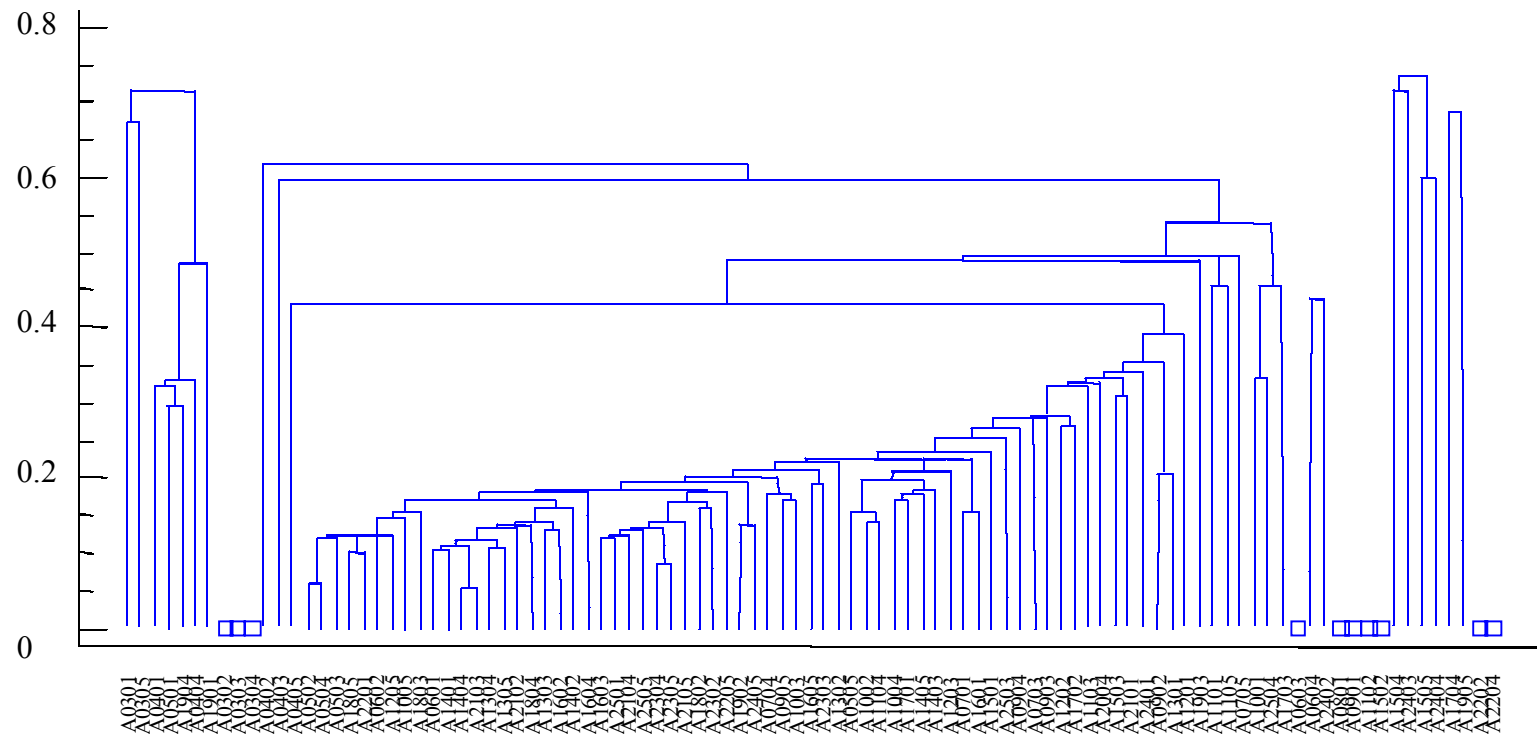


Fig. 1.30.- Análisis de Agrupamientos, dendrograma, obtenido a partir de la matriz de datos para agua de mar.

Capítulo II

Metales pesados en *Eurythoe complanata*

En este capítulo se aborda el estudio de los contenidos en elementos mayoritarios (Na, K, Ca, Mg) y metales traza (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Zn) en los ejemplares de *Eurythoe complanata* muestreados en la zona marina objeto de nuestro trabajo.

Tal como ya se ha dicho en la parte experimental este poliqueto marino denominado vulgarmente “gusano de fuego”, constituyen una especie gregaria bastante común en las zonas mesolitorales y se encuentran siempre bajo piedras en fondos poco profundos, fangosos, arenosos y rocosos de todas las islas. Son animales de movimientos lentos que suelen estar asociados a depósitos arenosos bajo las rocas y en los arrecifes coralinos.

El *Eurythoe complanata* presenta una distribución anfiatlántica, encontrándose también en el Océano Pacífico, Mediterráneo y Sudáfrica. Es carnívoro y se alimenta de los tejidos blandos de organismos sésiles utilizando una probóscide evaginable carente de mandíbulas (79). Sin embargo, otros autores indican que es una especie detritívora (67), e incluso que se alimenta de las partes blandas de algas, corales, ascidias, etc (100). Parece, en consecuencia que en lo que respecta a su alimentación, el *E. complanata* se adapta a los posibles alimentos que encuentra en el entorno en que vive.

Entre otras, una de las diferencias entre *E. complanata* y el *Nereis diversicolor* es la carencia de mandíbulas en el primero.

En muchas especies la absorción de metales a partir del agua tiene lugar probablemente por de toda la superficie del cuerpo, aunque existe evidencia de que en la absorción se vean involucrados procesos activos de transporte y así Bryan (101) trabajando con *Nereis diversicolor*, una especie muy parecida al *Eurythoe complanata* estudiado por nosotros, concluye que para muchos metales la absorción es un proceso pasivo. Así, para el manganeso la velocidad de absorción es directamente proporcional a la concentración externa en el rango de 1-10000 ppb pero las relaciones para otros metales son menos exactas disminuyendo las velocidades a concentraciones mayores.

Por otra parte también para el *Nereis diversicolor* las velocidades de absorción para Mn, Zn y Cu se incrementan al disminuir la salinidad (102,103). Este hecho puede explicarse según Fletcher (104) en base a que el factor de concentración para calcio en el fluido celómico aumenta al disminuir la salinidad y, sin necesidad de hacer intervenir un transporte activo, se produce un aumento de la diferencia de potencial (negativo en el interior) a través de la pared del cuerpo, si bien la salinidad puede cambiar las especies metálicas y en los cambios pueden establecerse procesos de competencia con Ca y Mg por los puntos de absorción. Sin embargo el cambio en los parámetros puede afectar igualmente a la velocidad de excreción, resultando que no se presente un cambio neto en la concentración. Así ha podido observarse para el *N. diversicolor* en el caso del Zn, Fe (102,105,106) y Cu (108).

Por otra parte se ha puesto en evidencia para el *N. diversicolor* y *N. japonica* que para la absorción de Mn, Zn y Cd (103,106,107) el contacto con las partículas de los sedimentos y su ingestión debe tenerse en cuenta así como su absorción a partir del agua intersticial (109,111).

No existe en la bibliografía mucha información acerca de los mecanismos de excreción y detoxificación en los poliquetos. En los nereidos, hasta el 50% del contenido total de zinc puede encontrarse incorporado en las mandíbulas (105) aunque ello no puede considerarse como un mecanismo de detoxificación ya que esas concentraciones no pueden relacionarse con los niveles en el entorno marino. Para el *N. diversicolor* el Cu se detoxifica por almacenamiento en retículos ligados a la membrana de las células epidérmicas; la plata y el plomo parecen detoxificarse por un mecanismo similar.(101)

2.1 Estudio descriptivo de los resultados analíticos

Para abordar el estudio de los datos analíticos para los elementos metálicos ya mencionados en este tipo de muestras se han utilizados tanto su expresión como cantidades totales de los mismos en cada espécimen analizado, así como las correspondientes concentraciones al tener en cuenta el peso seco de cada ejemplar.

En las Tablas 2.1 y 2.2 se agrupan los parámetros estadísticos básicos de cada una de las variables cuyos resultados analíticos en cada una de las muestras se presentan en el Anexo II.

Además, con el fin de visualizar más fácilmente las posibles diferencias entre las cantidades totales contenidas en las diferentes muestras y sus posibles variaciones estacionales, los resultados obtenidos se presentan gráficamente (Figs 2.1 a 2.16) para cada muestra y para cada uno de los elementos metálicos en estudio.

Con objeto de no complicar el estudio de los resultados analíticos en lo que sigue haremos referencia fundamentalmente a su expresión como “cantidades totales” ya que idénticos comentarios podrían hacerse con respecto a su expresión como “concentraciones” salvo, tal como se verá más adelante, en lo que respecta al análisis multivariante.

Tal como puede observarse en la Tabla 2.1 son muy amplios los rangos en que varían los resultados analíticos, debido fundamentalmente a la presencia entre los mismos de resultados puntuales extremadamente altos que sin dejar de ser reales podrían ser considerados, a efectos de un análisis multivariante, como resultados aberrantes (outliers) véase, por ejemplo, los que ocurre en los casos de Fe, Na, Sr, y Zn. Este hecho viene confirmado no sólo por los altos valores de las correspondientes desviaciones estándar y varianzas sino, también, por los resultados del estudio de outliers que se presentan a continuación. Debemos recordar que los resultados que se incluyen en las Tablas 2.1 y 2.2 se han obtenido a partir de los datos analíticos “en bruto” sin eliminar aquellos datos que a primera vista pudieran parecer aberrantes.

Tabla 2.1- Estadística descriptiva de las cantidades totales de cada metal presente en los ejemplares analizados..

	Ag	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	V	Zn
Unidades	µg	mg	µg	µg	µg	µg	µg	mg	mg	mg	mg	µg	µg	µg	µg	µg
Muestras analizadas	219	221	221	200	213	219	221	221	221	221	221	208	219	221	212	221
Media	0,039	5,97	0,276	0,14	0,339	0,67	131	1,72	2,52	3,44	7,68	0,71	0,58	51,8	1,01	29,1
Mediana	0,027	5,04	0,240	0,11	0,186	0,47	71,0	1,26	1,89	2,50	4,82	0,38	0,35	47,3	0,64	23,5
Varianza	0,001	16,5	0,035	0,01	0,430	0,45	35890	2,00	4,08	11,78	660	1,50	0,52	1041	1,11	789
Desviación est.	0,043	4,06	0,189	0,10	0,656	0,67	189	1,41	2,02	3,43	25,7	1,23	0,72	32,3	1,05	28,1
Mínimo	0,003	0,68	0,015	0,02	0,006	0,03	5,3	0,10	0,18	0,11	0,68	0,02	0,01	7,0	0,06	2,5
Máximo	0,300	26,1	1,26	0,61	8,08	4,07	1512	6,65	10,9	20,2	382	9,84	5,93	210	5,58	312
Skewness est.	19,7	8,6	11,8	9,2	50,6	15,1	25,4	7,2	7,5	14,1	86,1	28,7	21,2	7,4	12,8	34,2
Kurtosis est.	42,6	9,3	18,0	8,1	277,9	24,2	67,2	2,3	4,6	20,2	630,0	81,7	52,9	7,1	14,8	153,1

Tabla 2.2- Estadística descriptiva de las concentraciones de cada metal presentes en los ejemplares analizados.

	Ag	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	V	Zn
Unidades	µg/g	mg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	mg/g	mg/g	µg/g	mg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Muestras analizadas	219	221	221	200	213	219	221	221	221	221	221	208	219	221	212	221
Media	0,473	47,6	2,54	1,18	2,58	5,06	954	12,6	18,2	26,3	69,1	5,2	6,63	428	8,13	228
Mediana	0,195	40,4	2,00	0,97	1,53	3,99	622	11,2	16,1	19,3	38,3	2,9	3,01	362	5,10	181
Varianza	0,910	1274	4,68	1,08	10,7	34,7	1240490	119,9	221,1	627	112315	58,7	102	94569	113	44781
Desviación est.	0,954	35,7	2,16	1,03	3,27	5,89	1113	10,9	14,9	25,0	335	7,7	10,1	307	10,6	212
Mínimo	0,017	17,7	0,30	0,22	0,10	0,57	110	2,8	6,2	0,9	17,7	0,4	0,12	123	0,84	68,0
Máximo	10,3	481	14,2	8,47	27,9	76,0	9089	113,3	156	215	4991	46	61,9	3516	125	2340
Skewness est.	42,6	53,1	18,1	23,5	24,3	52,9	26,5	42,6	42,8	28,0	88,2	20,6	19,5	39,2	41,2	41,1
Kurtosis est.	187,4	304,0	33,3	63,4	68,5	299,5	74,7	174,7	175,5	88,8	650,4	36,1	34,7	164,4	209,4	170,4

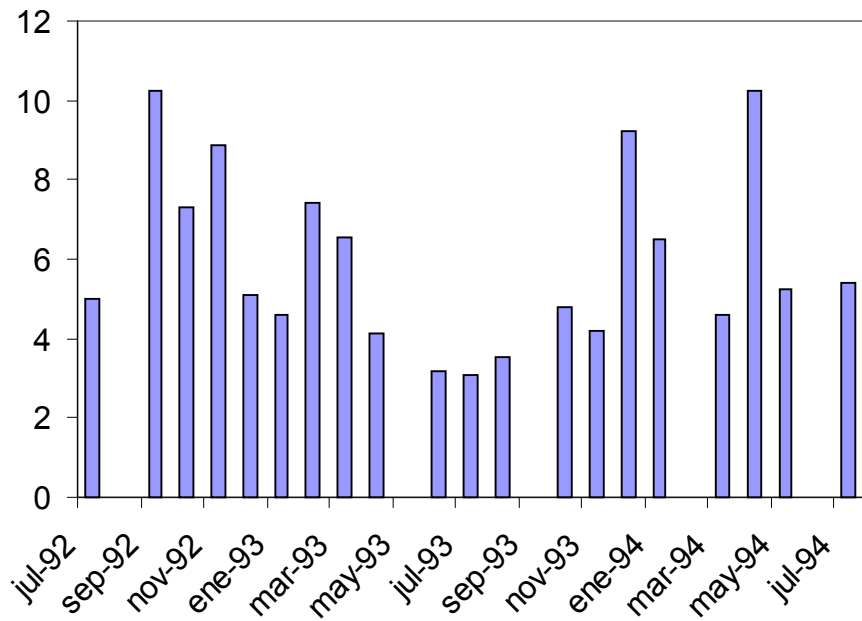


Fig. 2.1.- Variación temporal del contenido en Sodio (mg).

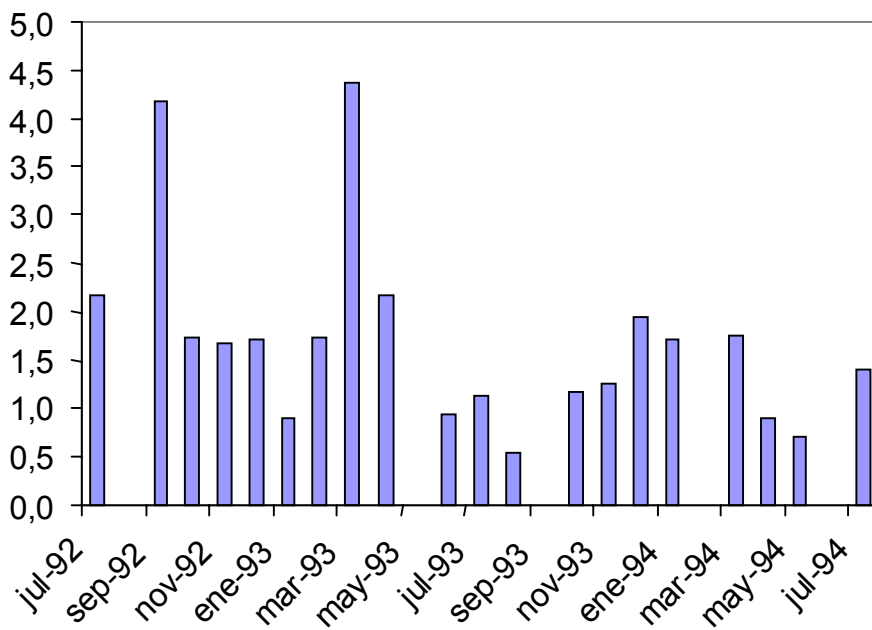


Fig. 2.2.- Variación temporal del contenido en Potasio (mg).

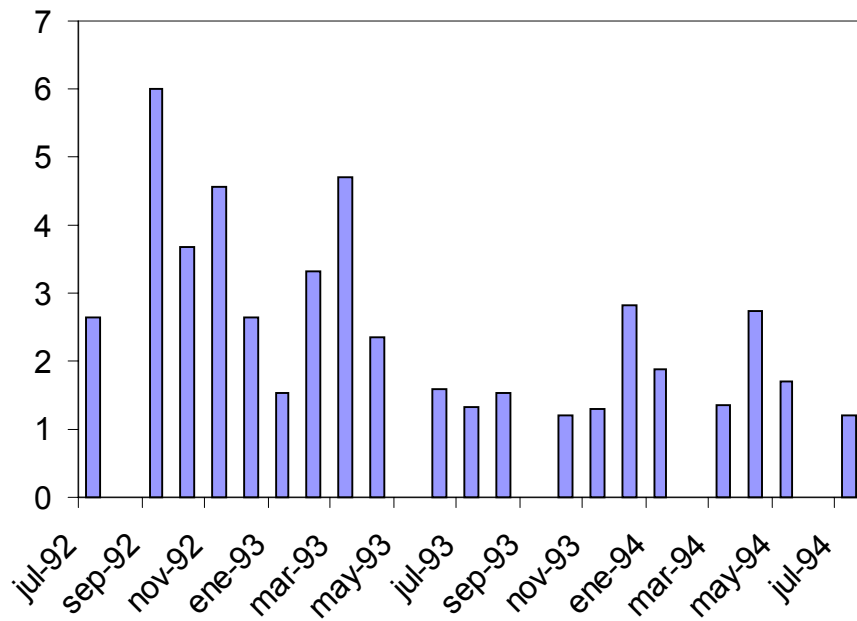


Fig. 2.3.- Variación temporal del contenido en Magnesio (mg).

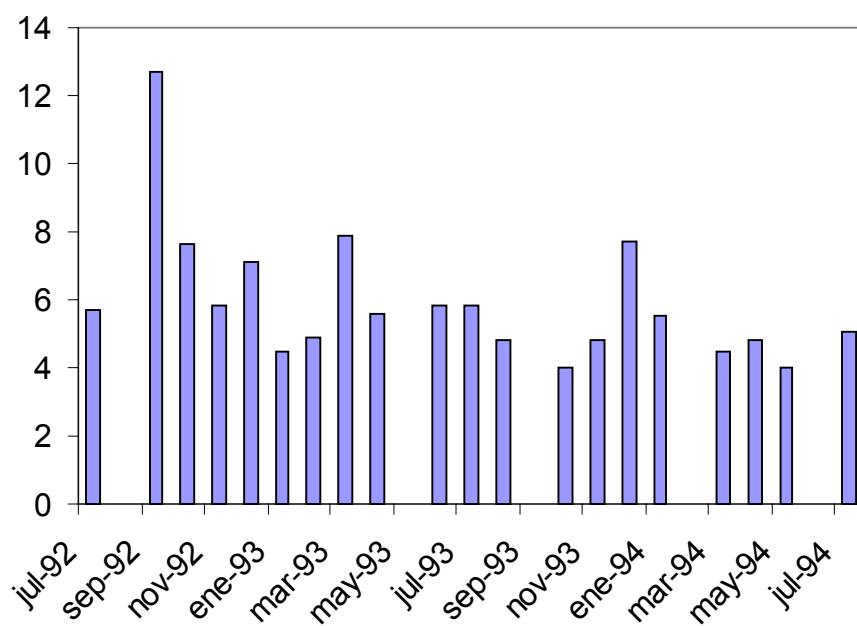


Fig. 2.4.- Variación temporal del contenido en Calcio (mg).

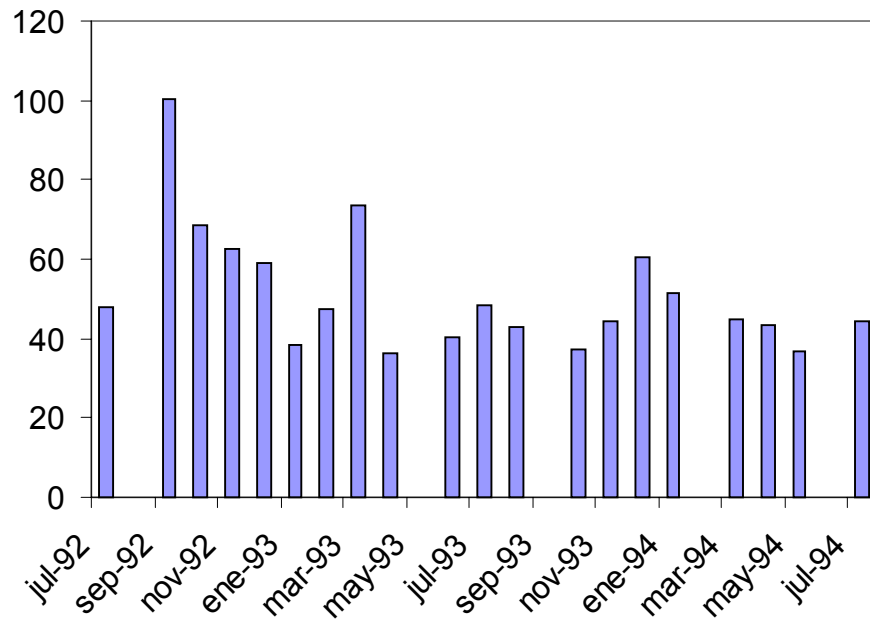


Fig. 2.5.- Variación temporal del contenido en Estroncio (μg).

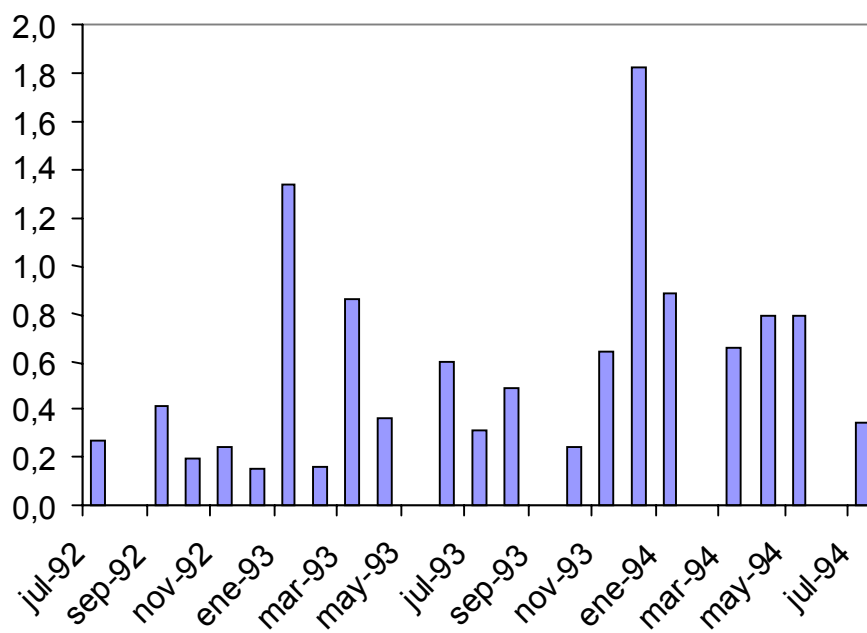


Fig. 2.6.- Variación temporal del contenido en Plomo (μg).

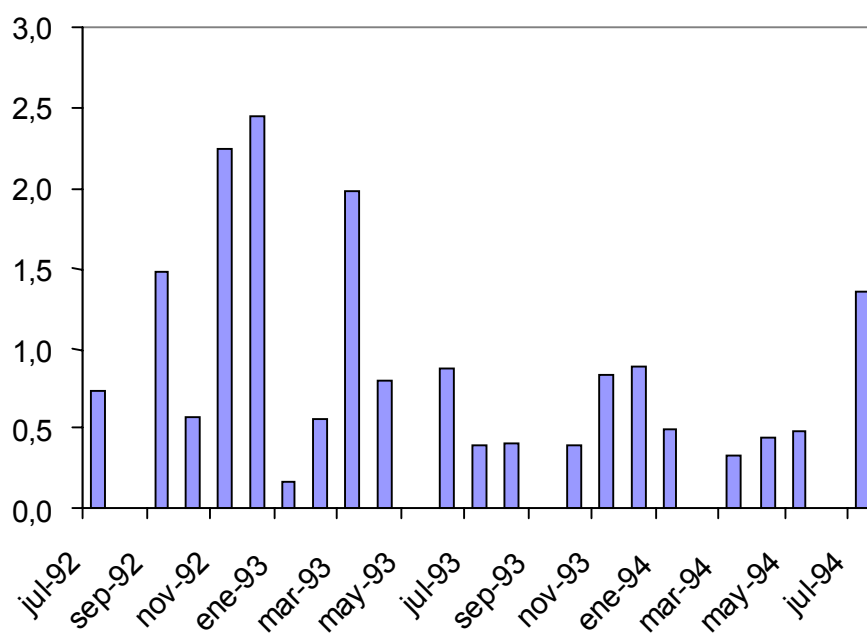


Fig. 2.7.- Variación temporal del contenido en Vanadio (μg).

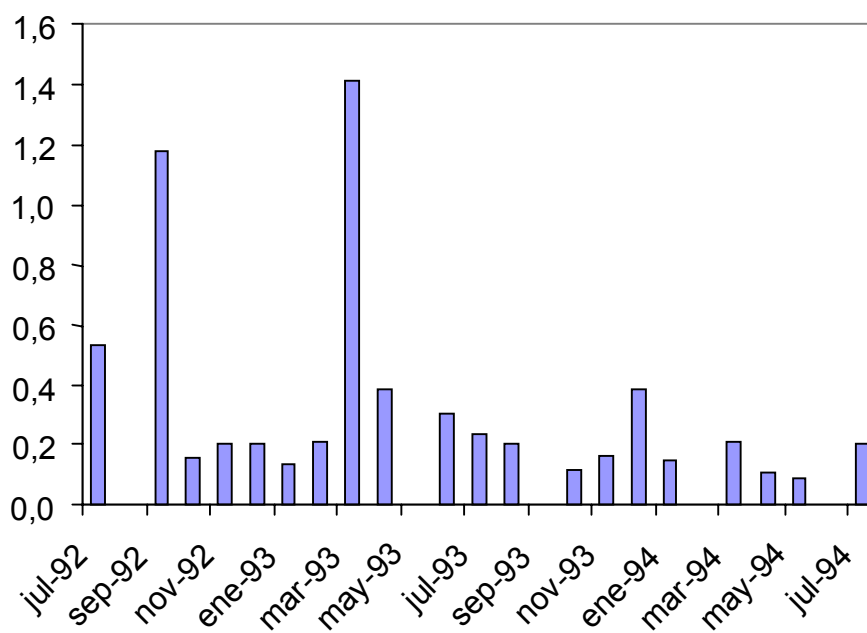


Fig. 2.8.- Variación temporal del contenido en Cromo (μg).

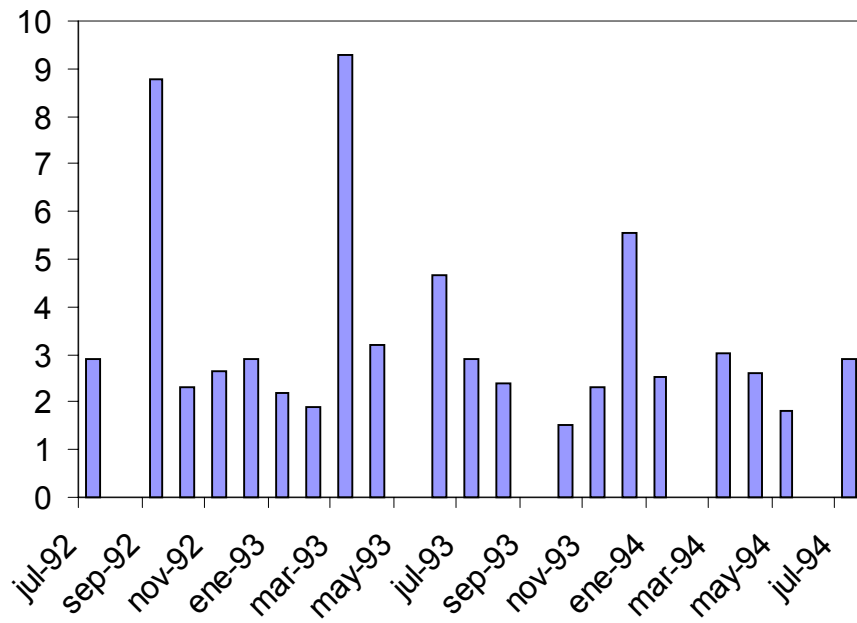


Fig. 2.9.- Variación temporal del contenido en Manganeso (μg).

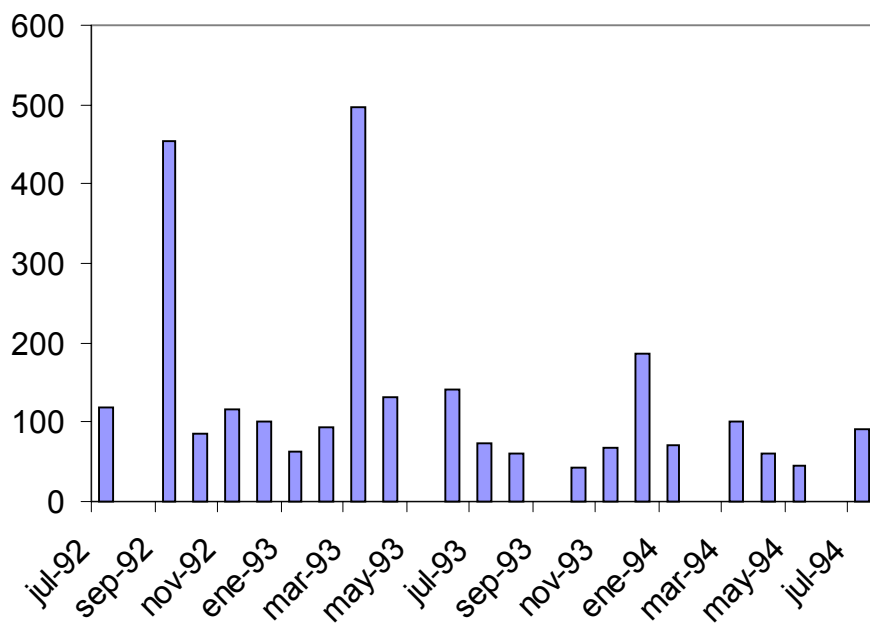


Fig. 2.10.- Variación temporal del contenido en Hierro (μg).

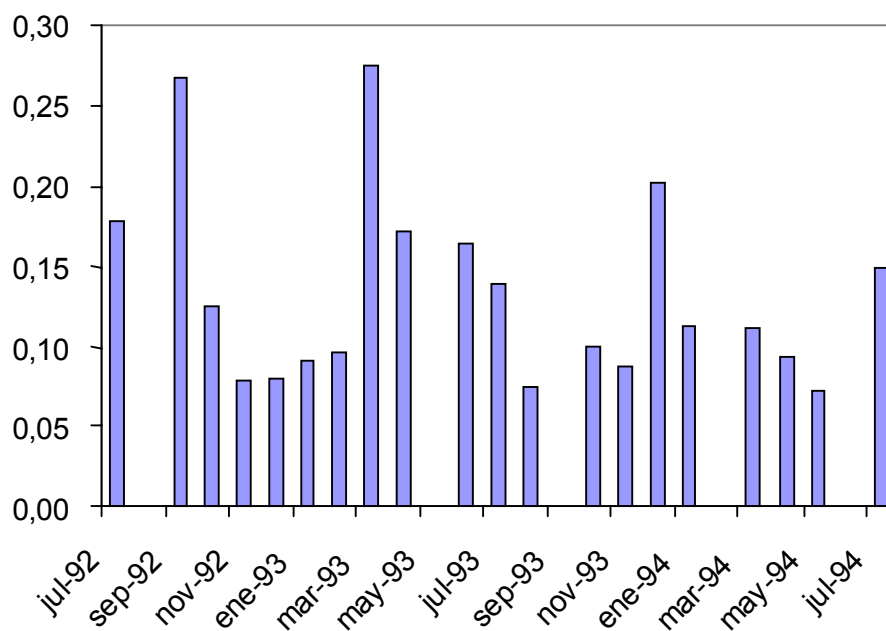


Fig. 2.11.- Variación temporal del contenido en Cobalto (μg).

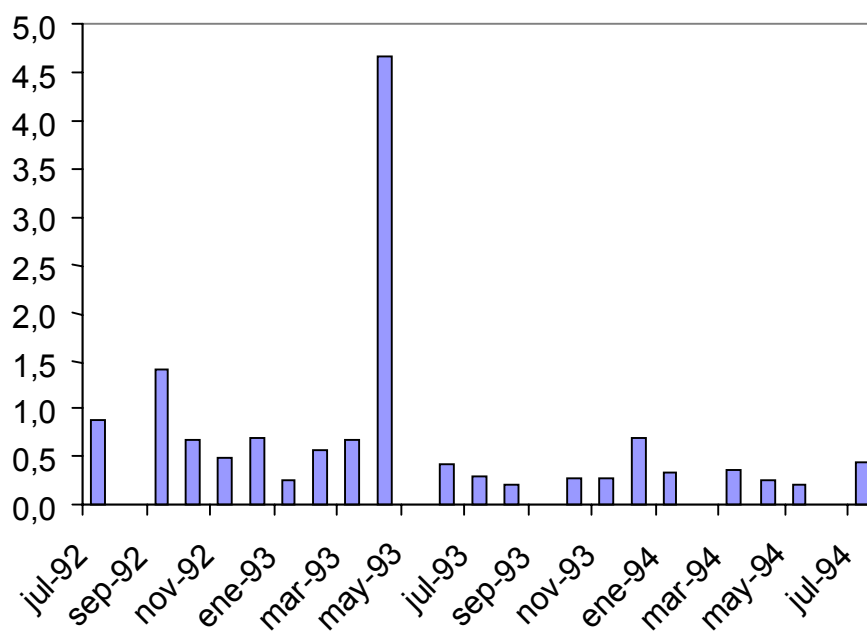


Fig. 2.12.- Variación temporal del contenido en Níquel (μg).

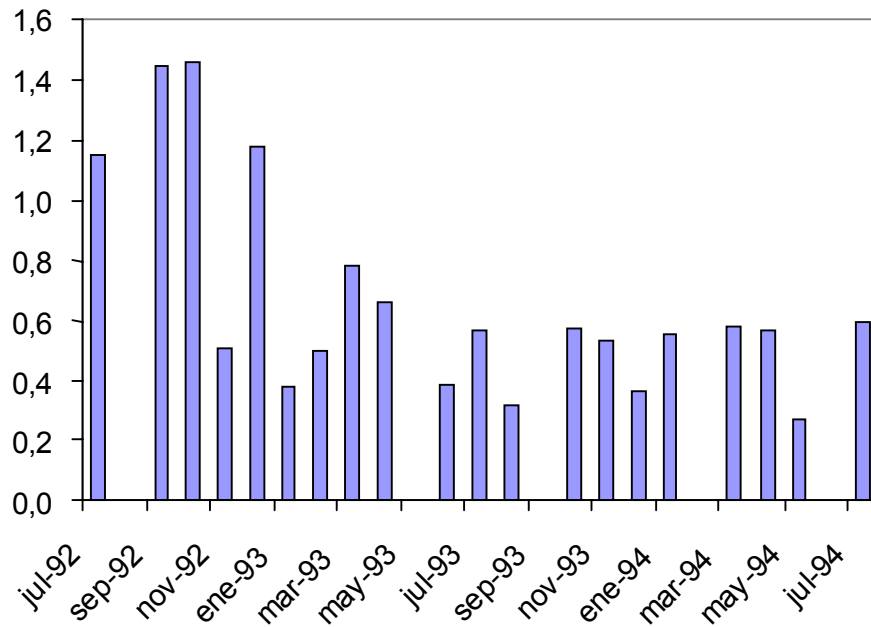


Fig. 2.13.- Variación temporal del contenido en Cobre (μg).

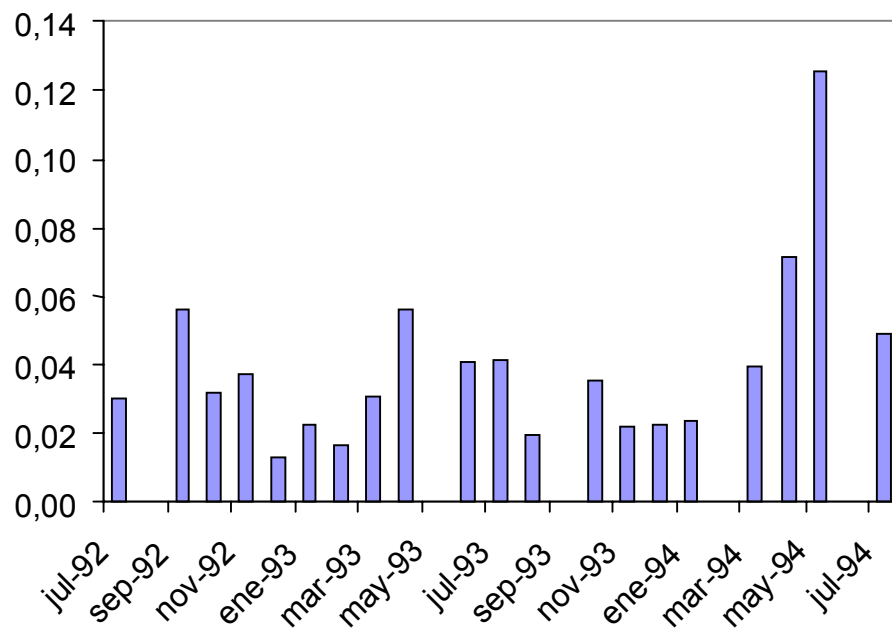


Fig. 2.14.- Variación temporal del contenido en Plata (μg).

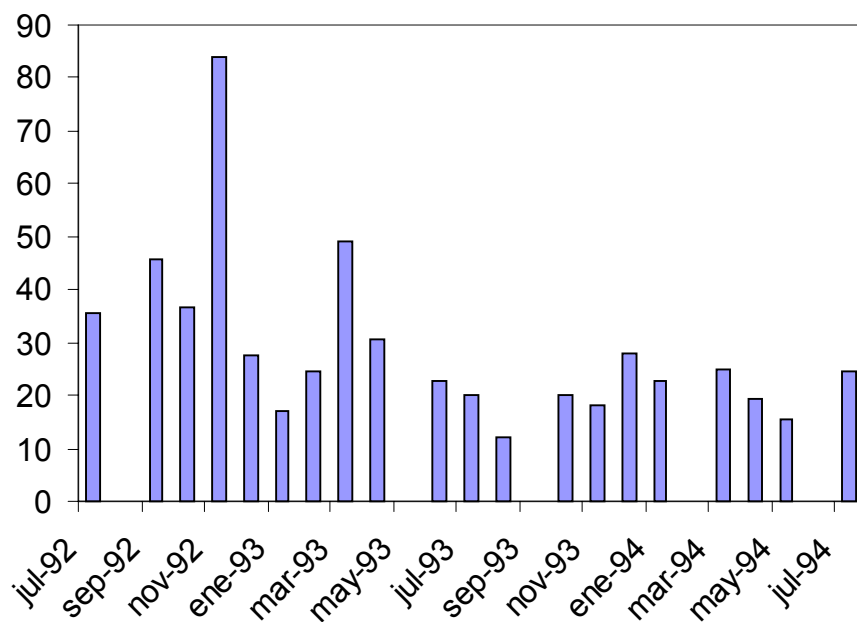


Fig. 2.15.- Variación temporal del contenido en Zinc (μg).

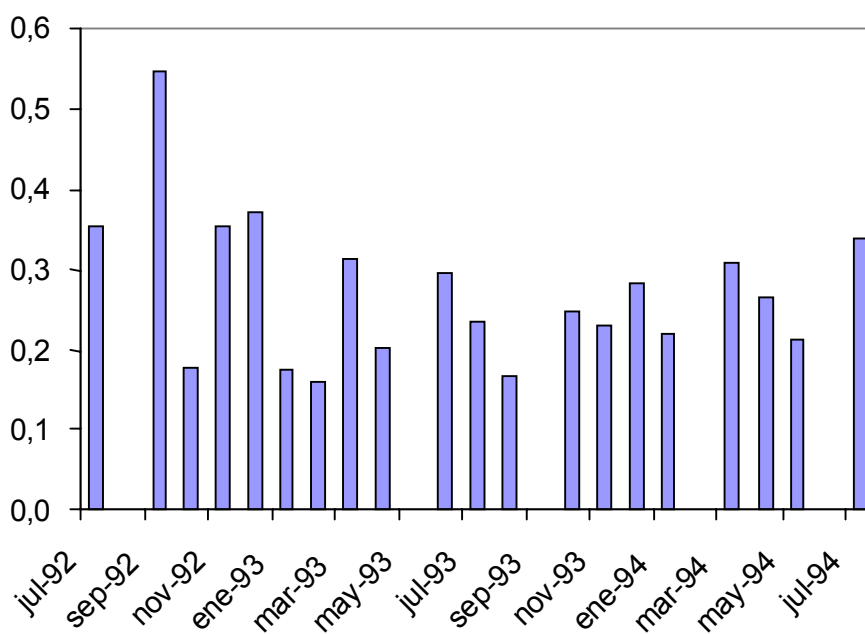


Fig. 2.16.- Variación temporal del contenido en Cadmio (μg).

Tal como puede observarse en los diagramas de barras de dichas figuras, se presentan máximos para algunos metales en los períodos vacacionales o inmediatamente posteriores a ellos, es decir, en los meses de agosto-septiembre, diciembre-enero, y abril-mayo, en los cuales, las zonas turísticas de las islas ven aumentada considerablemente su población flotante. Recuérdese que la isla de Tenerife, con una población de derecho de 677.485 habitantes (datos correspondientes a 1993) recibió 4.641.804 turistas en ese año (110), Tabla 2.3.

Tabla 2.3.- Evolución de la población de derecho y del número de turistas en la Isla de Tenerife

	1995	1996	1997	1998	1999
Población de derecho	680.190	665.562	665.596	677.485	677.485
Turistas recibidos	4.084.913	4.125.468	4.282.379	4.367.192	4.641.804
% Aumento de turistas respecto al año anterior	-	1,0	3,8	2,0	6,3
% Aumento de población respecto al año anterior	-	-2,1	0,005	1,8	-

Véase por ejemplo el caso de la plata, Fig. 2.14, para la que destacan los contenidos de las muestras correspondientes a septiembre-92, mayo-julio de 1993, noviembre-93 y mayo-julio 1994.

Al igual que ocurría con las muestras de agua de mar, se aprecia un máximo bastante notable para el contenido en plomo de los ejemplares muestreados en febrero de 1993. Este hecho parece confirmar que la alta concentración medida en esa fecha para el agua de mar no fuera debida a un episodio puntual de contaminación durante la toma de muestras sino, más bien, a una inyección de contaminación por plomo que también tiene su reflejo en un mayor contenido del mismo en los especímenes de *Eurythoe complanata* analizados.

En la Tabla 2.4 se comparan los valores máximos y mínimos encontrados por nosotros para algunos metales en *Eurythoe complanata* con los obtenidos por otros autores.

Tabla 2.4.- Niveles de concentraciones metálicas en diferentes especies de poliquetos.

Ref	Especie	Na	K	Ca*	Mg*	Sr	Pb	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
105	<i>Nereis diversicolor</i>	-	-	-	-	-	4,5 2,1-261	0,55 <0,1-2,39	9,5 7,6-12,5	361 260-462	4,7 1,6-7,9	3,3 2,1-5,2	44 22-78	0,7-30 5,2	215 170-258	0,53 <0,1-3,4
105	<i>Nereis virens</i>	1190-4440	61-960	531-6670	670-5780	-	5,6	-	4,08-10,48	514-868	-	-	15,0	0,4	94-215	0,22
105	<i>Perinereis cultrifera</i>	-	-	-	-	-	-	-	26,4	380	-	-	12,2	-	142	-
105	<i>Eunereis longissima</i>	-	-	-	-	-	-	-	4,4	467	-	-	40,3	-	283	-
105	<i>Nereis pelagica</i>	-	-	-	-	-	-	-	265	3120	-	-	9,8	-	42	-
105	<i>Nereis irrorata</i>	-	-	-	-	-	-	-	6,7	374	-	-	19,7	-	160	-
105	<i>Platynereis dumerilii</i>	-	-	-	-	-	-	-	15,6	272	-	-	20,1	-	307	-
54	<i>Nereis diversicolor</i>	-	-	-	-	-	2,0 1,0-3,5	0,4 0,1-0,8	15 12-19	349 306-399	1,8 0,9-2,8	5,4 3,2-8,5	21 10,1-32	1,5 1,0-2,3	172 153-186	0,1 <0,1-0,4
112	<i>Americanuphis magna</i>	-	-	-	-	-	3,68 2,0-5,5	3,45 0,86-6,40	8,75 6,2-11	1230 663-1837	-	1,46 0,3-2,7	5,75 2,83-9,20	-	66,3 20,6-300	1,11 0,71-1,54
113	<i>Eurythoe Complanata</i>	-	-	-	-	-	18,2 10,1-30,1	1,98 0,7-3,48	29,5 17,05-45,1	-	6,46 1,01-4,66	3,69 2,02-5,27	6,13 0,9-11	-	240 36-830	3,92 1,00-7,26
***	<i>Eurythoe Complanata</i>	69,1*	12,6*	47,6*	18,2*	428	6,63 0,12-62	2,58 0,10-27,9	26,3 0,9-215	954 110-909	1,18 0,22-8,47	5,2 0,4-46	5,06 0,57-76,0	0,47 0,02-10,3	8,13 0,84-125	2,54 0,30-14,2

* mg/g.

** Zona minera (Ag, Pb).

*** Presente estudio

Como puede observarse, los valores medios encontrados por Mendez y col. (113) para ejemplares de *Eurythoe complanata* muestreados en la zona de la bahía de Mazatlán (Golfo de California) para Cd, Co, Cu, Mn, Pb y Zn son mayores que los encontrados por nosotros, muy especialmente en el caso de zinc, 240 $\mu\text{g/g}$ frente a 8.13 $\mu\text{g/g}$, y, también, del cobalto (6.46 frente a 1.18 $\mu\text{g/g}$). Por el contrario los contenidos en cromo encontrados por nosotros (2.58 $\mu\text{g/g}$) son ligeramente superiores a los encontrados por aquellos autores (1.98 $\mu\text{g/g}$).

Al igual que ocurre respecto a los ejemplares de *E. complanata* procedentes de la bahía de Mazatlán ocurre con los especímenes de *Nereis diversicolor* en lo que respecta al zinc (114, 54). Sin embargo, de acuerdo con los trabajos de Bryan y col. (105,115), en los especímenes de nereidos el zinc se encuentra mayoritariamente en las mandíbulas (30-40%).

2.2.- Tratamiento estadístico de los datos analíticos.

Como ya se ha dicho con anterioridad, uno de los objetivos de este trabajo es el de contribuir al conocimiento de los niveles de fondo de la contaminación metálica del medio marino de las Islas Canarias y, de ser posible, establecer las fuentes de inyección de este tipo de contaminantes y cómo afectan al biota de la zona, así como, estudiar si los especímenes de *Eurythoe complanata* pudieran utilizarse como bioindicadores de estos contaminantes. Por todo ello, en los apartados que siguen se realiza un estudio quimiométrico más profundo de los correspondientes datos analíticos.

2.2.1.-Estudio de outliers.

De forma similar a lo ya indicado para las muestras de agua de mar, se procedió a un estudio de outliers tanto para las cantidades metálicas como para las concentraciones. Se utilizó el clásico diagrama box-and-whiskers y se consideraron como outliers los valores que superaban en más de tres veces la distancia intercuartil. En la Tabla 2.5 se muestra el porcentaje de outliers encontrado para cada uno de los metales en estudio.

Si se compara con los resultados obtenidos para los mismos metales en agua de mar, puede observarse que en el caso del *Eurythoe complanata* los porcentajes de outliers son mucho más moderados, alcanzándose valores máximos de 2,38 y 2,62 y 2,97 % en caso de las cantidades totales de vanadio, hierro, y plomo respectivamente.

Tabla 2.5. Porcentaje de outliers en las distintos metales.

Metal	Cantidades	Concentraciones	Metal	Cantidades	Concentraciones
Na	0,46	1,16	Fe	2,62	2,62
K	0,00	0,69	Co	0,69	1,41
Mg	0,00	0,92	Ni	1,90	4,48
Ca	0,23	1,64	Cu	1,41	1,41
Sr	0,23	1,88	Ag	1,40	0,00
V	2,38	2,38	Pb	2,90	2,90
Cr	1,94	2,97	Zn	0,46	2,12
Mn	1,64	1,64	Cd	0,46	2,12

Como ejemplo de lo anterior, en la Fig. 2.17, se presenta el diagrama box-and-whiskers correspondiente al contenido total de hierro. En él puede observarse que también en el caso de los poliquetos marinos aparecen picos en los contenidos metálicos en los meses de vacaciones o inmediatamente posteriores. Al tiempo se observa la presencia de outliers, datos puntuales que no siguen la pauta de comportamiento general de los resultados analíticos.

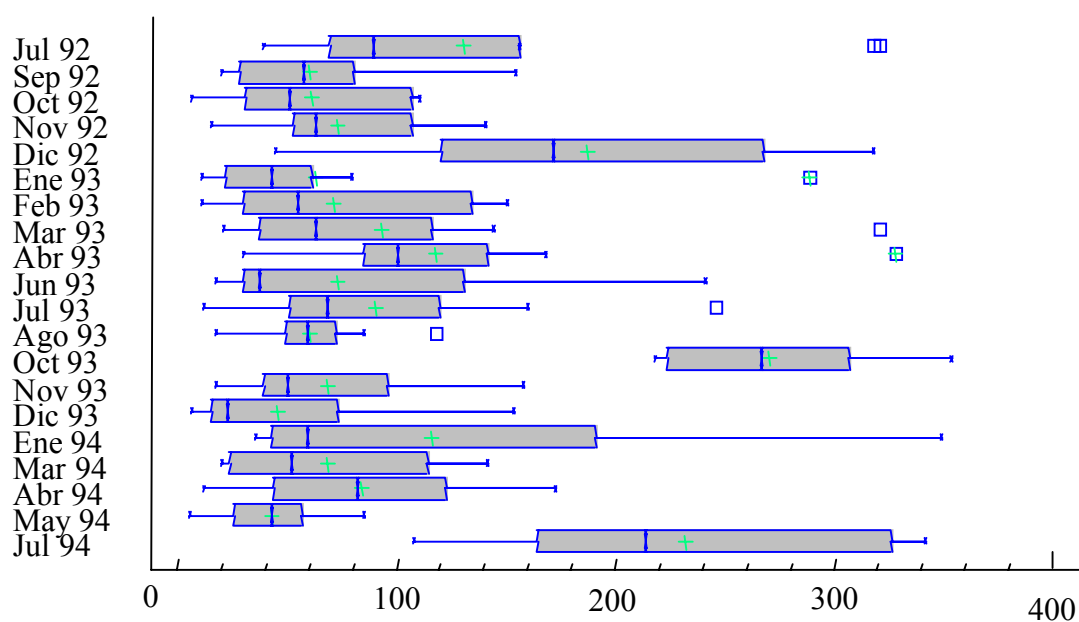


Figura 2.17.- Diagrama box-and-whiskers correspondientes al del contenido total de hierro en *Eurythoe complanata* por meses (µg).

2.2.2 Histogramas de frecuencia y test de normalidad.

Los histogramas de frecuencia tanto de los contenidos totales como de concentraciones se trataron de ajustar a diferentes tipos de distribuciones. Tal como puede verse en las Tablas 2.6 y 2.7 y en las Figuras 2.18, 2.19, 2.20 y 2.21, dichos histogramas se ajustan preferentemente a distribuciones de tipo lognormal o weibull, excepto en el caso de las concentraciones de vanadio y cromo para los cuales no se pudo encontrar ningún ajuste satisfactorio.

2.2.3 Análisis de varianza por meses de muestreo

Con objeto de detectar diferencias estadísticamente significativas entre contenidos totales de los metales determinados, utilizando como criterio discriminatorio los meses en que se realizaron los muestreos, se llevó a cabo un estudio de los datos experimentales utilizando el Análisis de Varianza (ANOVA) y dado que para ello es necesario que las variables en estudio presenten una distribución normal, se ensayaron, en principio, diferentes funciones tendentes a ajustar los histogramas de frecuencia a tal tipo de distribución normal.

Tabla 2.6 - Ajustes de los histogramas de los contenidos metálicos totales.

($p < 0,1$)

Metal	Distribución	Metal	Distribución
Sodio	Weibull	Manganeso	Weibull
Potasio	Weibull	Hierro	Lognormal
Magnesio	Weibull	Cobalto	Weibull
Calcio	Weibull	Níquel	Lognormal
Estroncio	Weibull	Cobre	Weibull
Plomo	Lognormal	Plata	Lognormal
Vanadio	Weibull	Zinc	Weibull
Cromo	Lognormal	Cadmio	Weibull

Tabla 2.7 - Ajustes de los histogramas de las concentraciones metálicas.
($p < 0,1$)

Metal	Distribución	Metal	Distribución
Sodio	Lognormal	Manganeso	Lognormal
Potasio	Weibull	Hierro	Lognormal
Magnesio	Lognormal	Cobalto	Weibull
Calcio	Lognormal	Níquel	Weibull
Estroncio	Lognormal	Cobre	Lognormal
Plomo	Weibull	Plata	Weibull
Vanadio	No se ajusta	Zinc	Lognormal
Cromo	No se ajusta	Cadmio	Lognormal

En la Tabla 2.8 se muestran las funciones con las cuales se consiguió este objetivo tanto para las cantidades como para las concentraciones, y en la Figuras 2.22, 2.23, 2.24 y 2.25 se muestran los histogramas de las distribuciones normales resultantes.

Con las variables transformadas se buscaron diferencias estadísticamente significativas para todos los meses de muestreo, encontrándose diferencias significativas en todas las variables estudiadas.

Este estudio se realizó también utilizando las variables no transformadas con objeto de comparar los resultados. Al igual que en el caso del agua de mar se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre las cantidades y las concentraciones durante todos los meses en los que se realizó el muestreo de poliquetos. Como se aprecia en la Tabla 2.9 para la mayor parte de las variables los métodos necesarios para evaluar la existencia de diferencias significativas fueron prácticamente coincidentes tanto para las variables transformadas como para las variables sin transformar. Estos resultados, así como para los expuestos en el capítulo anterior, parecen indicar que los métodos de ANOVA son más robustos de lo que cabría esperar, ofreciendo resultados similares para las variables con distribuciones normales y no normales.

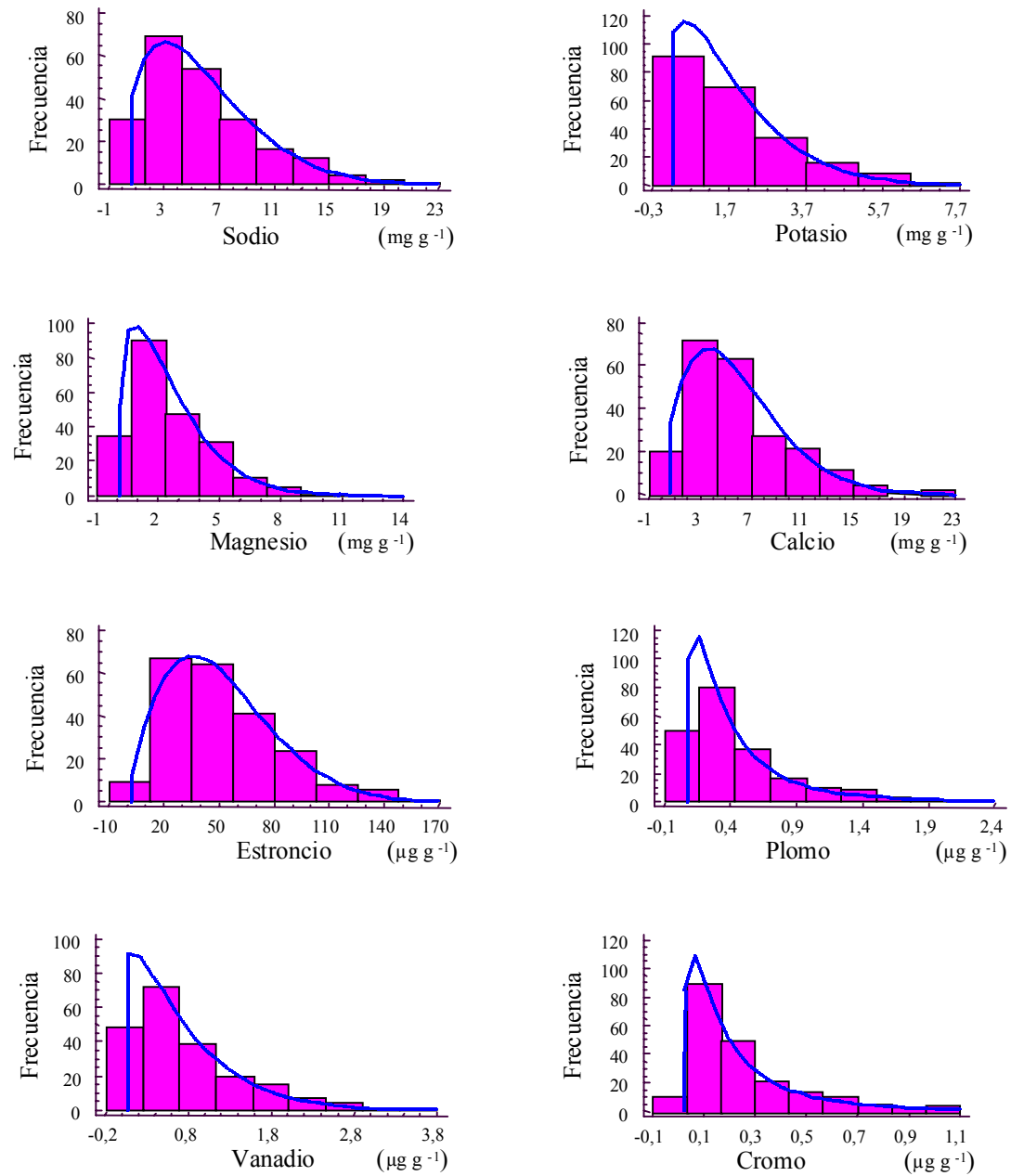


Fig. 2.18 - Histogramas de los contenidos metálicos totales.

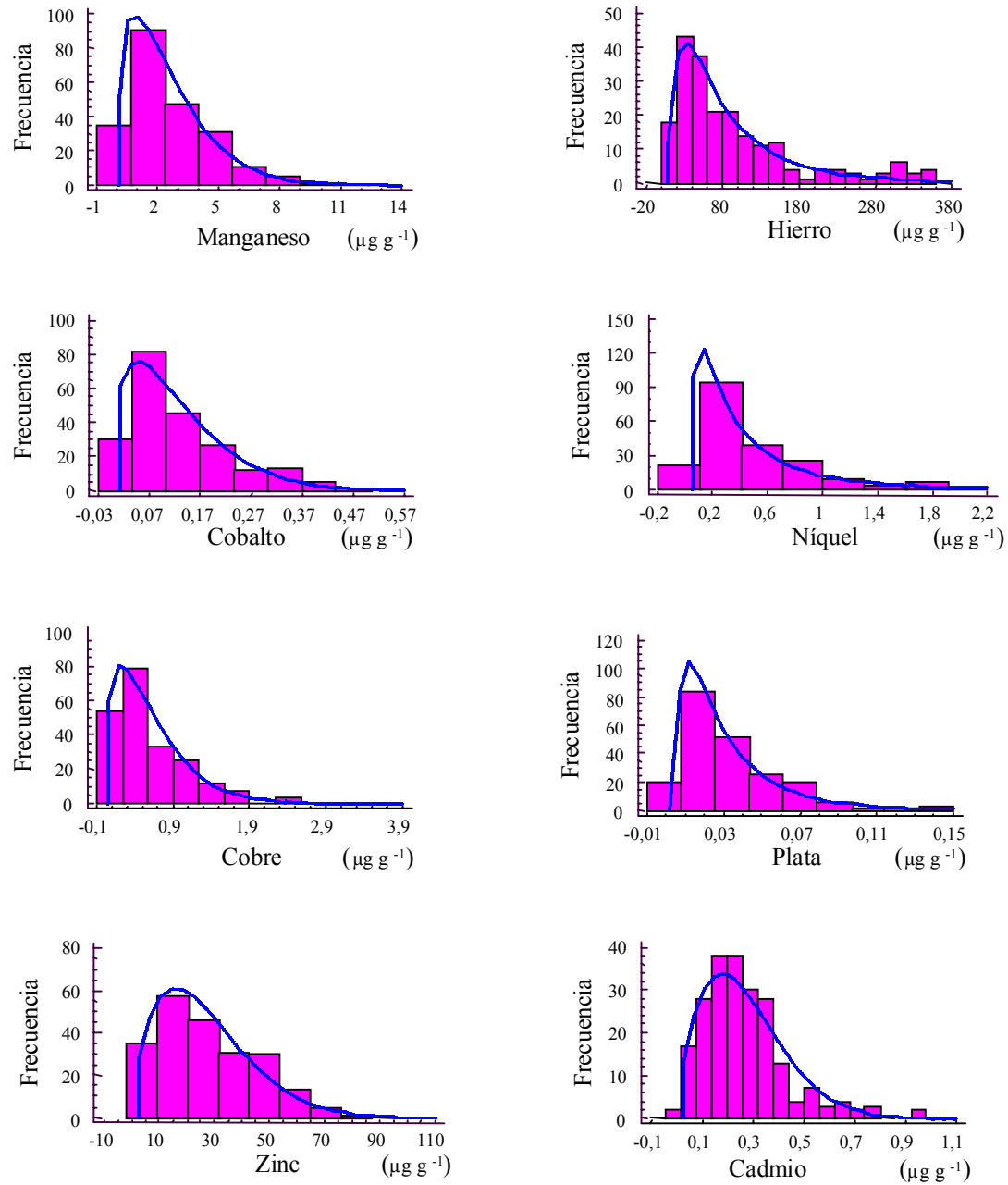


Fig. 2.19 - Histogramas de los contenidos metálicos totales.

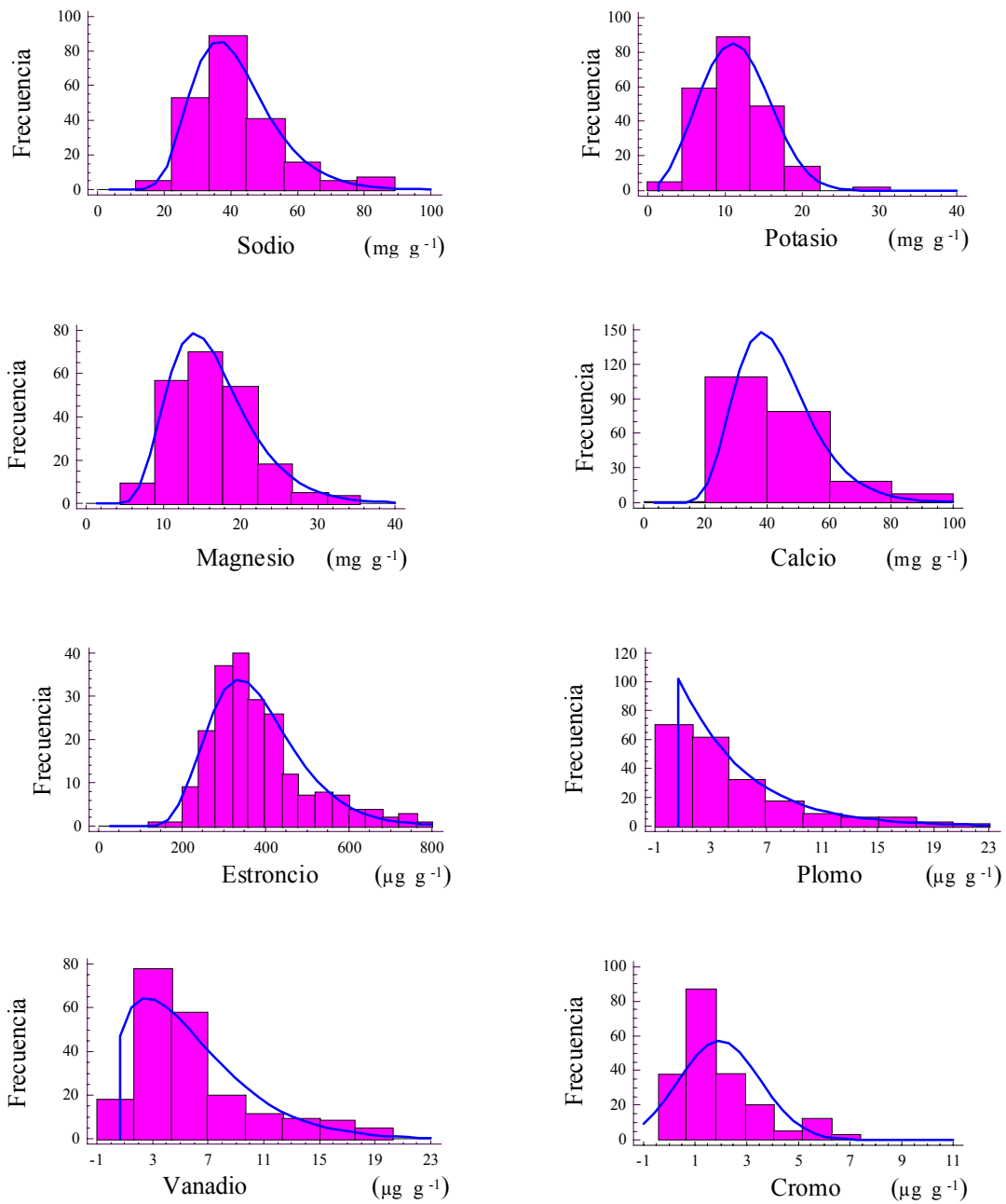


Fig. 2.20.- Histogramas de las concentraciones metálicas

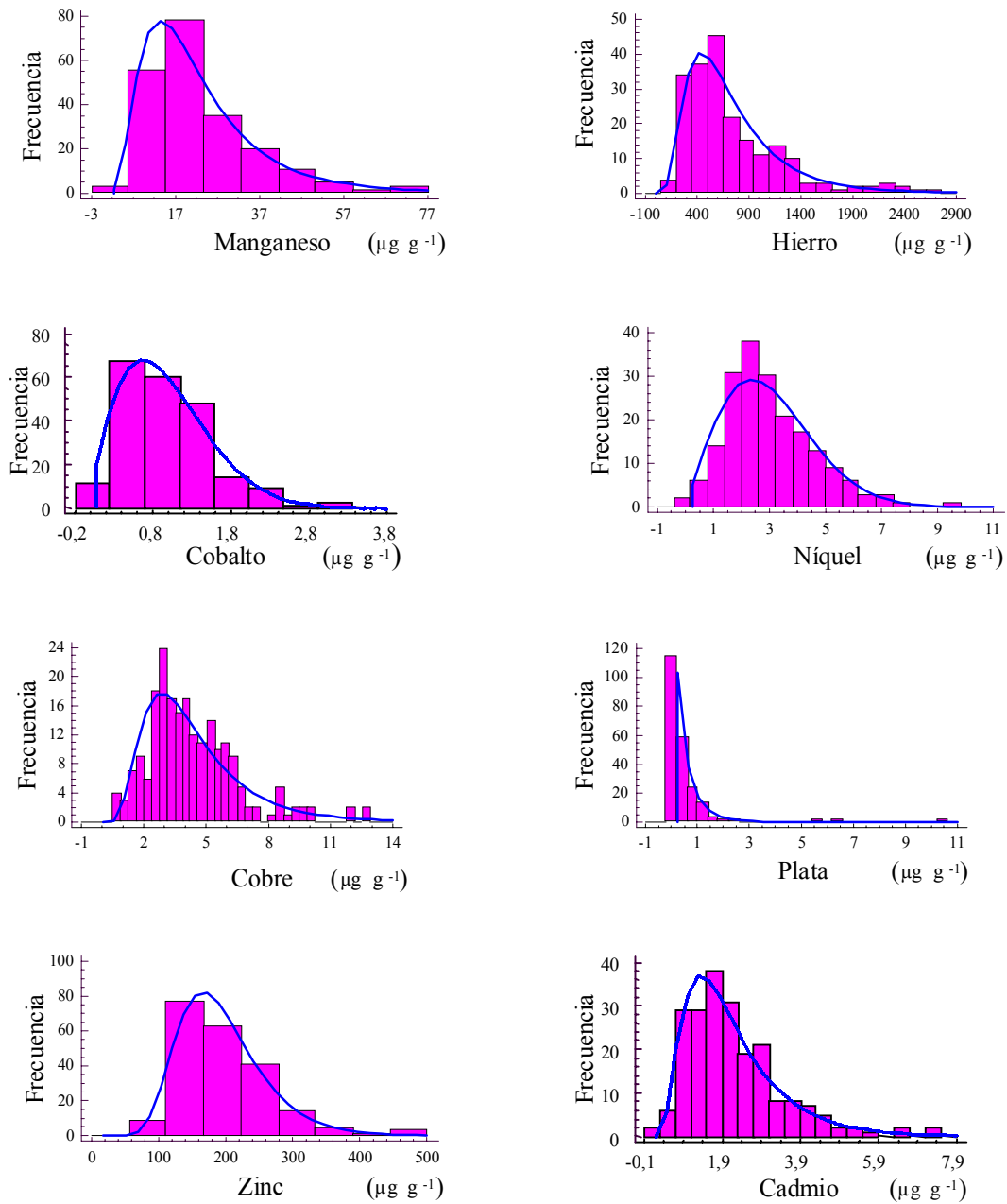


Fig. 2.21.- Histogramas de las concentraciones metálicas

Tabla 2.8 .- Funciones de normalización para contenidos
 totales y concentraciones de los diferentes metales
 ($p < 0,1$)

Variable	Cantidad	Concentración
Plata	$\text{Log}(\text{Ag})$	$\text{Log} \frac{[\text{Ag}]}{1 + [\text{Ag}]}$
Calcio	$\text{Log}(1 + \text{Ca})$	$\sqrt{\frac{1}{1 + [\text{Ca}]}}$
Cadmio	$\text{Exp} \left[\frac{1}{1 + \text{Cd}} \right]$	$\text{Log}(1 + [\text{Cd}])$
Cobalto	$\sqrt{\frac{\text{Co}}{1 + \text{Co}}}$	$\text{Log}(1 + [\text{Co}])$
Cromo	$\text{Log}(\text{Cr})$	$\text{log} [\text{Cr}]$
Cobre	$\text{Log}(\text{Cu})$	$\text{Log}(1 + [\text{Cu}])$
Hierro	$\text{Log}(\text{Fe})$	$\text{Log}[\text{Fe}]$
Potasio	$\text{Log}(\text{K})$	$\sqrt{[\text{K}]}$
Magnesio	$\text{Log}(1 + \sqrt{\text{Mg}})$	$\text{Log}[\text{Mg}]$
Manganeso	$\text{Log}(\text{Mn})$	$\text{Log}[\text{Mn}]$
Sodio	$\text{Log}(1 + \text{Na})$	$\text{Log}(1 + [\text{Na}])$
Níquel	$\text{Log}(\text{Ni})$	$\text{Log}(1 + [\text{Ni}])$
Plomo	$\sqrt{\left(\frac{[\text{Pb}]}{1 + [\text{Pb}]} \right)}$	$\text{Log}[\text{Pb}]$
Estroncio	$\sqrt{\text{Sr}}$	$\text{Log}[\text{Sr}]$
Vanadio	$\text{Log}(\text{V})$	$\text{Log}(1 + [\text{V}])$
Zinc	$\sqrt{\text{Zn}}$	$\frac{1}{\text{Log}[\text{Zn}]}$

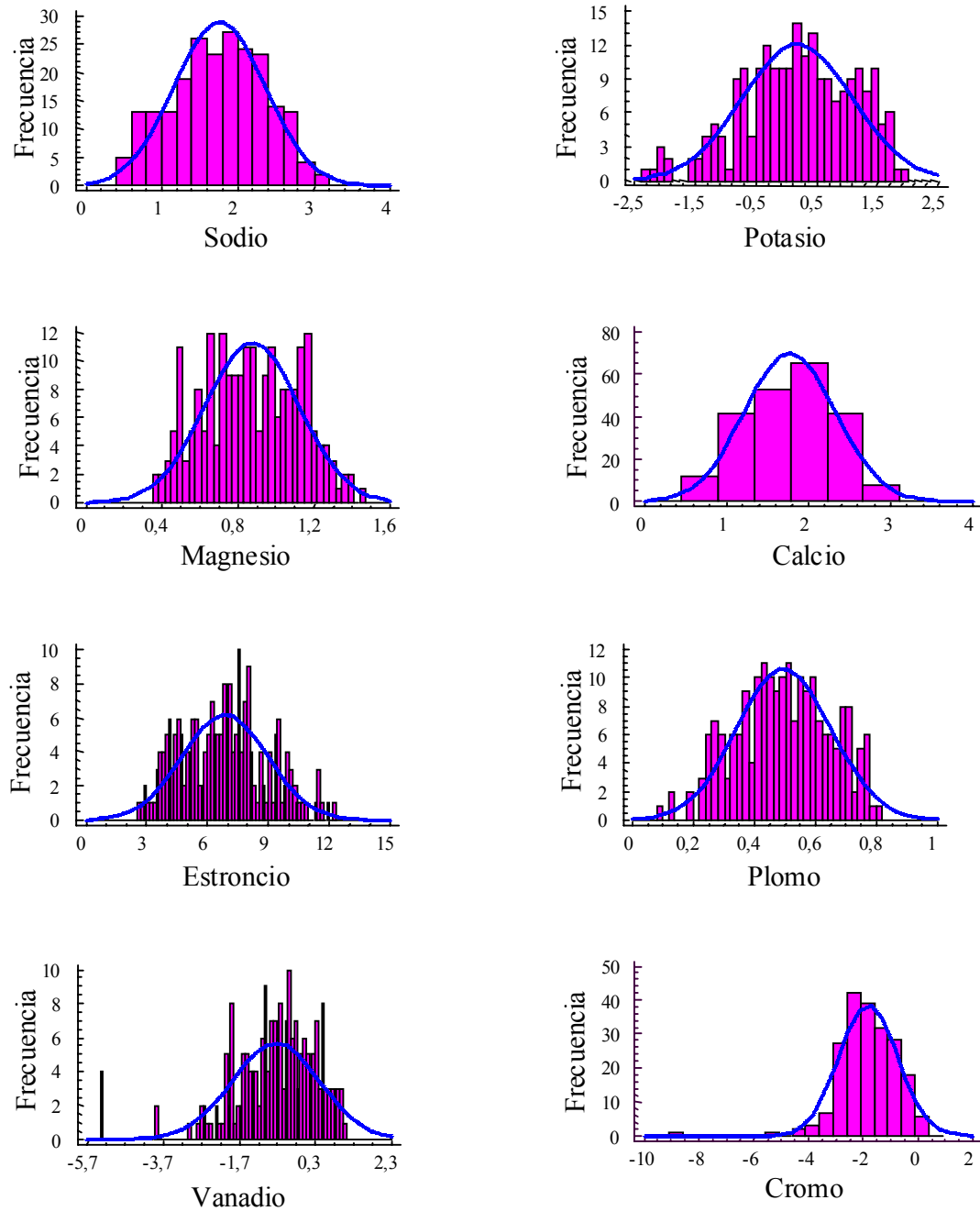


Fig. 2.22.- Histogramas de las cantidades metálicas normalizadas

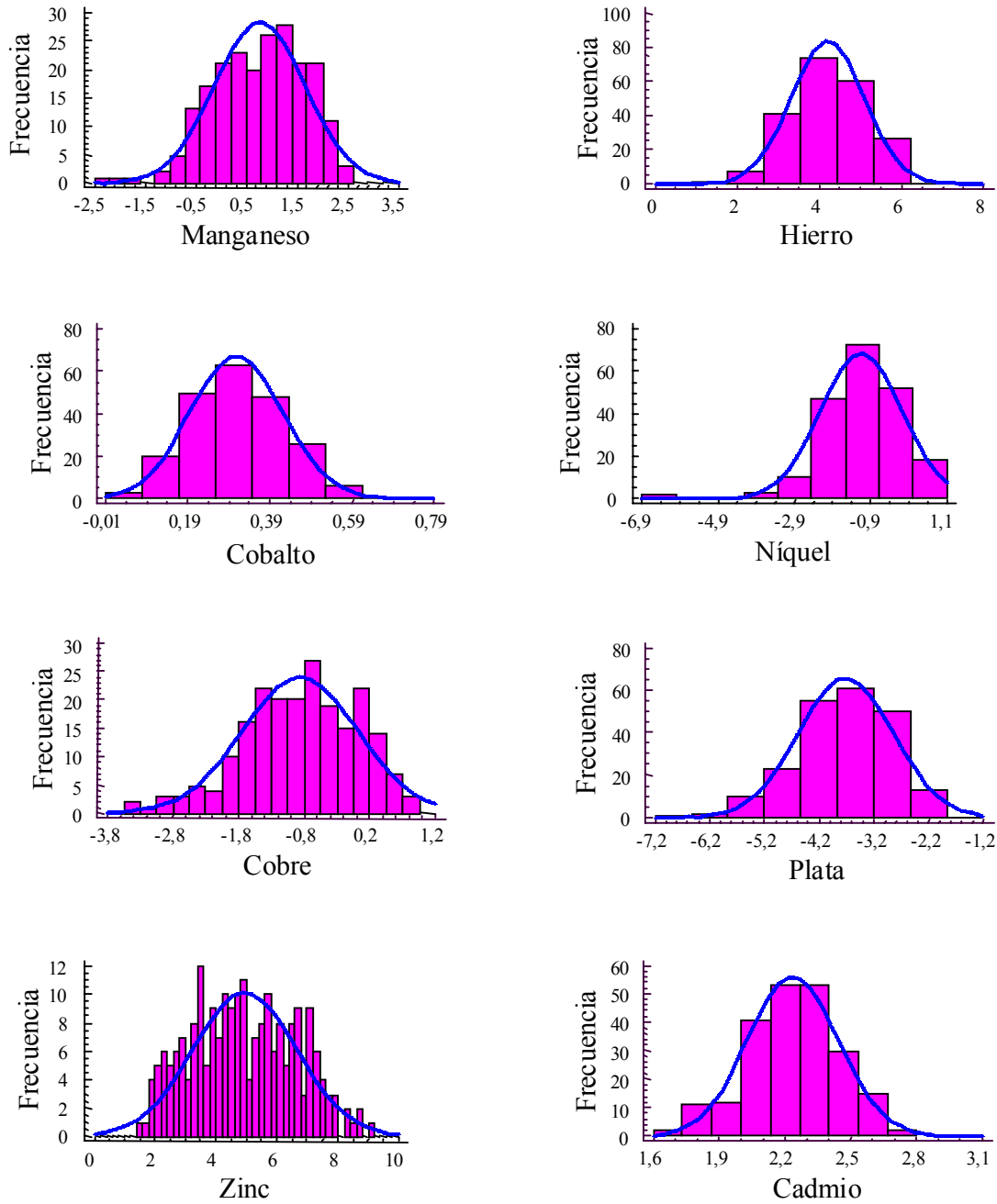


Fig. 2.23.- Histogramas de las cantidades metálicas normalizadas

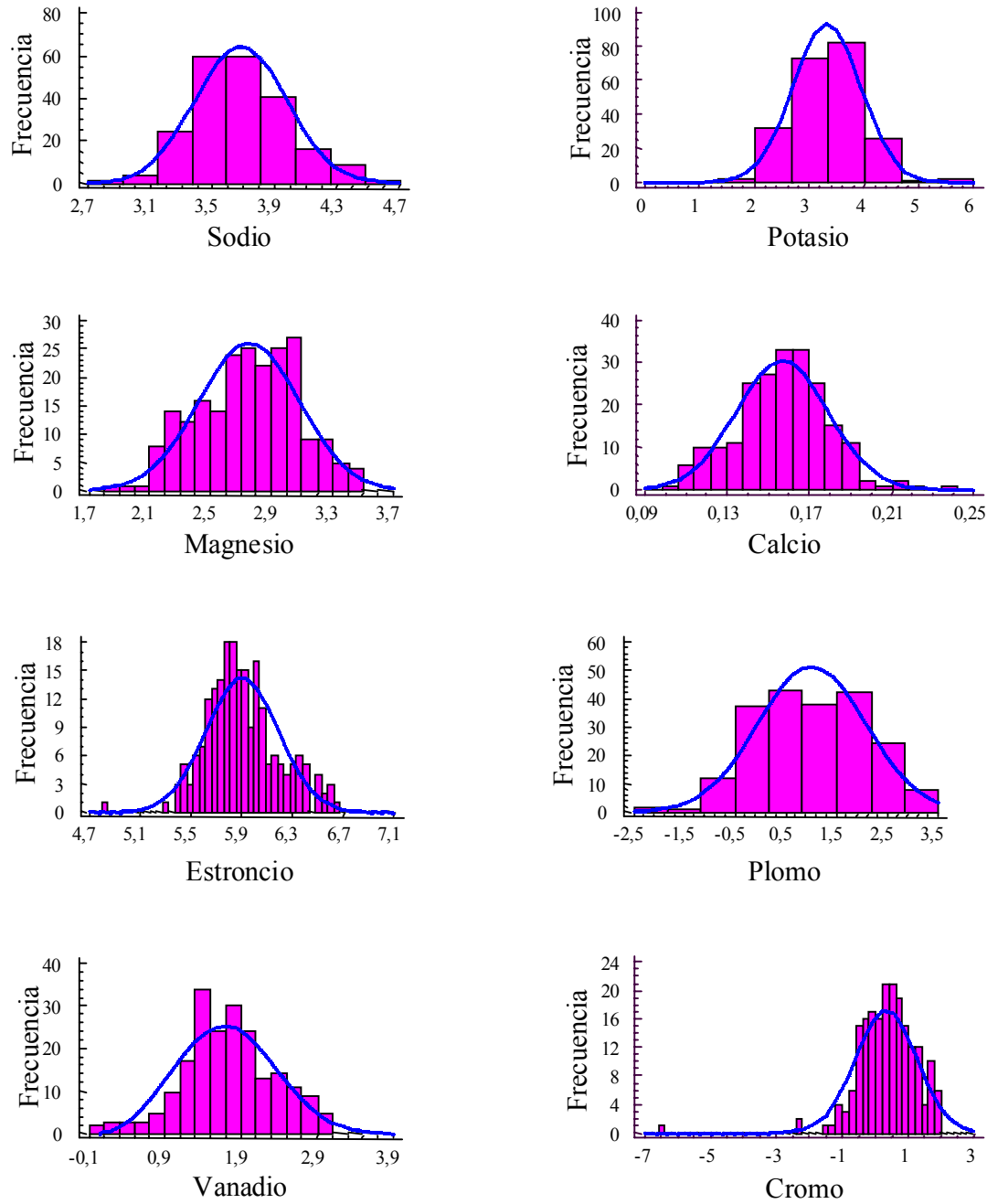


Fig. 2.24.- Histogramas de las concentraciones metálicas normalizadas

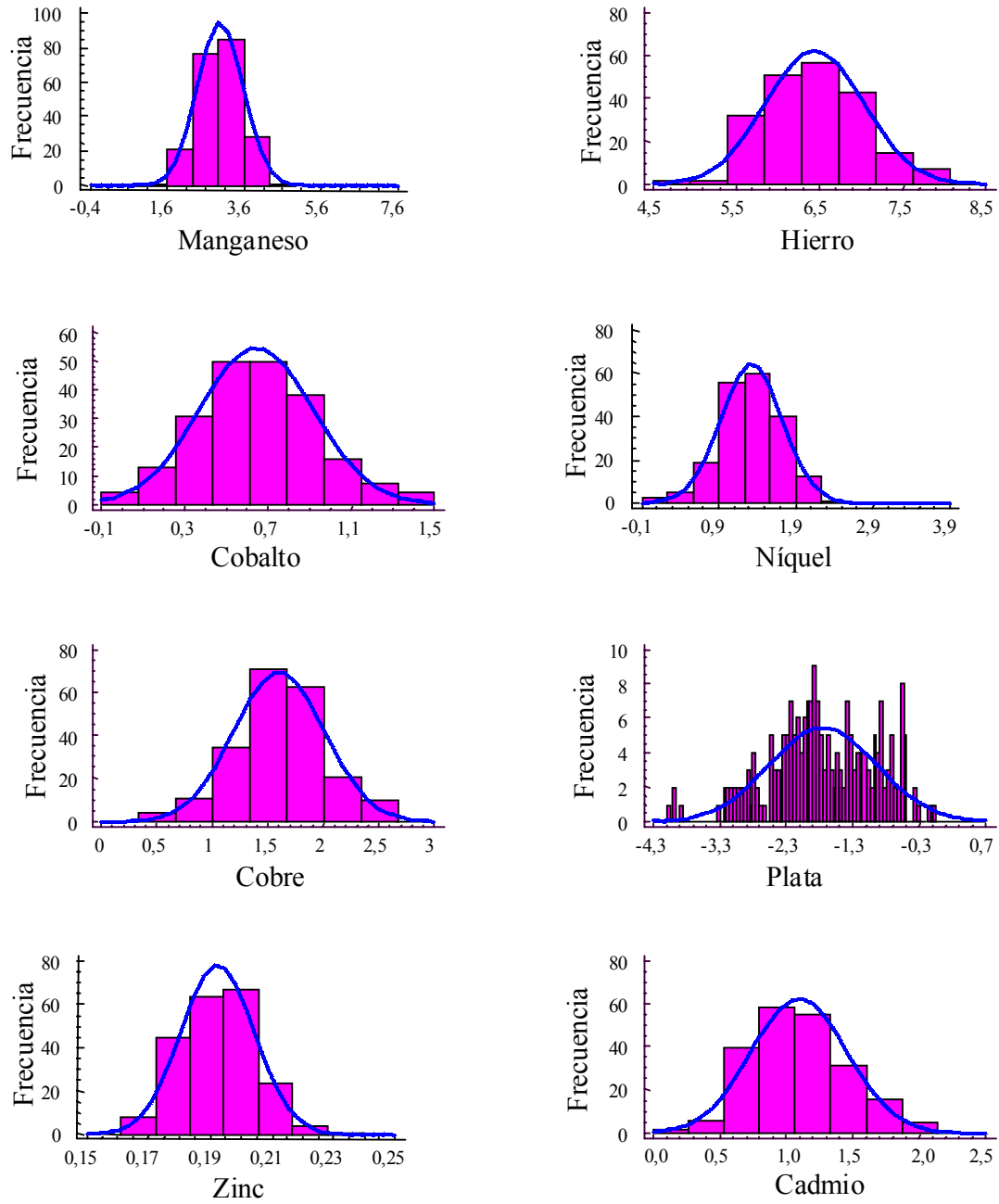


Fig. 2.25.- Histogramas de las concentraciones metálicas normalizadas

Tabla 2.9.- Parámetros utilizados para determinar las diferencias estadísticamente significativas entre las variables transformadas y sin transformar.

Variable	Cantidades		Concentraciones	
	Sin transformar	Transformadas	Sin transformar	Transformadas
Ag	Medianas	Medianas	Medianas	Medianas
Ca	Medias	Medias	Medianas	Medianas
Cd	Medias	Medias	Medianas	Medianas
Co	Medias	Medias	Medianas	Medianas
Cr	Medias	Medianas	Medianas	Medianas
Cu	Medias	Medias	Medianas	Medianas
Fe	Medias	Medias	Medianas	Medias
K	Medianas	Medianas	Medianas	Medianas
Mg	Medias	Medias	Medianas	Medianas
Mn	Medias	Medias	Medianas	Medianas
Na	Medias	Medias	Medianas	Medianas
Ni	Medias	Medianas	Medias	Medianas
Pb	Medianas	Medianas	Medianas	Medianas
Sr	Medias	Medias	Medianas	Medianas
V	Medianas	Medianas	Medias	Medianas
Zn	Medias	Medias	Medianas	Medianas

2.3. Estudio de correlaciones

Se llevó a cabo un estudio de correlaciones directas entre los contenidos totales de cada metal en estudio en primer lugar con el peso seco de los especímenes analizados y, seguidamente, de dichas concentraciones entre sí.

2.3.1. Correlaciones simples.

Los resultados obtenidos al estudiar las correlaciones simples directas, semilogarítmicas y logarítmicas se presentan en las Tablas 2.10, 2.11, y 2.12, en las que se incluyen las correspondientes coeficientes de correlación y las significaciones estadísticas.

En todos los casos se observa que el contenido total de plomo no se correlaciona con el peso seco de los especímenes ni con los restantes metales. Además, puede observarse que

las correlaciones que presentan mayores coeficientes de correlación ($cc > 0,75$) y mayor significación estadística ($p < 0,000$) con el peso seco de los especímenes se encuentran en el caso de los metales alcalinos (Na, K), alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr) y también para el Cu y Zn, posiblemente por su carácter de metales esenciales, Fig. 2.26.

En lo que se refiere a las correlaciones intermetálicas directas, ni los contenidos de plata ni los de plomo se correlacionan con ninguno de los contenidos de los restantes metales en estudio. Aunque en el caso de la plata aparezcan correlaciones con bajos coeficientes de correlación pero altos valores de significación estadística ($p < 0,000$).

Por otra parte se observa que tanto los metales alcalinos como los alcalinotérreos se encuentran muy bien correlacionados entre sí ($0,6961 \leq cc \leq 0,9301$) y con los restantes metales estudiados ($0,4045 \leq cc \leq 0,8408$).

Igualmente los contenidos totales de los restantes metales se correlacionan entre sí con valores muy altos de significación estadística ($p < 0,000$) y de los respectivos coeficientes de correlación ($0,4086 \leq cc \leq 0,8804$).

Las correlaciones semilogarítmicas, Tabla 2.12, y logarítmicas, Tabla 2.11, aunque en algunos casos superan los coeficientes de correlación y las significaciones estadísticas, no aportan mayores sugerencias.

Estas correlaciones intermetálicas han sido atribuidas a propiedades físicas y/o químicas similares de los elementos involucrados (116) y como indicativas de rutas metabólicas similares (117).

2.3.2. Influencia de la población turística sobre los contenidos metálicos.

Tal como se ha dicho con anterioridad al estudiar las variaciones mensuales de los contenidos metálicos en *Eurythoe complanata* se observó que se presentaban máximos en el contenido de algunos metales coincidiendo con los períodos vacacionales o en fechas ligeramente posteriores, Figs. 2.1, y siguientes. Este hecho nos llevó a estudiar la posible existencia de algún tipo de correlaciones entre dichos contenidos y/o concentraciones y la población flotante turística en la zona objeto de estudio.

Tabla 2.10. Correlaciones simples entre cantidades totales y el peso de cada ejemplar analizado.

	Ag	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	V	Zn
PSECO	0,2715 0,0001	0,8320 0,0000	0,6414 0,0000	0,6428 0,0000	0,4464 0,0000	0,7765 0,0000	0,6834 0,0000	0,8389 0,0000	0,8484 0,0000	0,6425 0,0000	0,7665 0,0000	0,6049 0,0000	0,0434 0,5345	0,8283 0,0000	0,5288 0,0000	0,8109 0,0000
Ag		0,2229 0,0010	0,2502 0,0002	0,2846 0,0000	0,1528 0,0307	0,3411 0,0000	0,1116 0,1121	0,2303 0,0007	0,2169 0,0014	0,1613 0,0199	0,1626 0,0176	0,2189 0,0019	0,0895 0,2066	0,2053 0,0025	0,0749 0,2904	0,2178 0,0013
Ca			0,6411 0,0000	0,7443 0,0000	0,4497 0,0000	0,7341 0,0000	0,7060 0,0000	0,7982 0,0000	0,8134 0,0000	0,7617 0,0000	0,7498 0,0000	0,6330 0,0000	0,0693 0,3222	0,9301 0,0000	0,5194 0,0000	0,7846 0,0000
Cd				0,5179 0,0000	0,4477 0,0000	0,6696 0,0000	0,4715 0,0000	0,6293 0,0000	0,6246 0,0000	0,5068 0,0000	0,5311 0,0000	0,5211 0,0000	-0,0257 0,7150	0,6292 0,0000	0,4913 0,0000	0,6470 0,0000
Co					0,5461 0,0000	0,6013 0,0000	0,6834 0,0000	0,7043 0,0000	0,5702 0,0000	0,7712 0,0000	0,5032 0,0000	0,5544 0,0000	0,1075 0,1278	0,6987 0,0000	0,5228 0,0000	0,6708 0,0000
Cr						0,4313 0,0000	0,6876 0,0000	0,5355 0,0000	0,4377 0,0000	0,6228 0,0000	0,2640 0,0001	0,4949 0,0000	-0,0302 0,6766	0,4045 0,0000	0,4407 0,0000	0,4086 0,0000
Cu							0,5257 0,0000	0,7677 0,0000	0,6653 0,0000	0,5620 0,0000	0,5895 0,0000	0,6350 0,0000	-0,0033 0,9636	0,7445 0,0000	0,4395 0,0000	0,7175 0,0000
Fe								0,7686 0,0000	0,6715 0,0000	0,8804 0,0000	0,5321 0,0000	0,5732 0,0000	0,0089 0,9009	0,6409 0,0000	0,6059 0,0000	0,6402 0,0000
K									0,8090 0,0000	0,6940 0,0000	0,6961 0,0000	0,6757 0,0000	-0,0028 0,9678	0,8084 0,0000	0,5691 0,0000	0,8408 0,0000
Mg										0,5977 0,0000	0,8129 0,0000	0,6552 0,0000	-0,0303 0,6651	0,8415 0,0000	0,5652 0,0000	0,8185 0,0000
Mn											0,5410 0,0000	0,5175 0,0000	0,0979 0,1679	0,6994 0,0000	0,5903 0,0000	0,5877 0,0000
Na												0,4601 0,0000	0,0903 0,1979	0,7905 0,0000	0,4168 0,0000	0,6975 0,0000
Ni													-0,1208 0,0950	0,6238 0,0000	0,4321 0,0000	0,6431 0,0000
Pb														0,0426 0,5437	-0,0223 0,7586	-0,0469 0,5041
Sr															0,5341 0,0000	0,8100 0,0000
V																0,6285 0,0000

Tabla 2.11. Correlaciones logarítmicas entre las cantidades totales y el peso de cada ejemplar analizado.

	log(Ag)	log(Ca)	log(Cd)	log(Co)	log(Cr)	log(Cu)	log(Fe)	log(K)	log(Mg)	log(Mn)	log(Na)	log(Ni)	log(Pb)	log(Sr)	log(V)	log(Zn)
log(PSECO)	0,2434 0,0003	0,8760 0,0000	0,6260 0,0000	0,5992 0,0000	0,3394 0,0000	0,7836 0,0000	0,7280 0,0000	0,8622 0,0000	0,8881 0,0000	0,7032 0,0000	0,8661 0,0000	0,6581 0,0000	0,1272 0,0677	0,8668 0,0000	0,5976 0,0000	0,8572 0,0000
log(Ag)		0,2229 0,0010	0,1862 0,0064	0,2866 0,0000	0,1750 0,0132	0,3840 0,0000	0,1383 0,0486	0,2525 0,0002	0,1995 0,0033	0,2449 0,0004	0,2270 0,0008	0,2756 0,0001	0,1952 0,0055	0,2149 0,0016	0,1294 0,0671	0,2622 0,0001
log(Ca)			0,6441 0,0000	0,6698 0,0000	0,3695 0,0000	0,7731 0,0000	0,7716 0,0000	0,8698 0,0000	0,8645 0,0000	0,8093 0,0000	0,8367 0,0000	0,6513 0,0000	0,1958 0,0048	0,9483 0,0000	0,6076 0,0000	0,8445 0,0000
log(Cd)				0,4669 0,0000	0,2680 0,0001	0,6431 0,0000	0,4967 0,0000	0,6353 0,0000	0,6149 0,0000	0,5421 0,0000	0,5620 0,0000	0,4564 0,0000	0,1146 0,1018	0,6418 0,0000	0,5400 0,0000	0,6459 0,0000
log(Co)					0,4163 0,0000	0,5909 0,0000	0,7039 0,0000	0,6611 0,0000	0,5663 0,0000	0,7143 0,0000	0,5511 0,0000	0,4935 0,0000	0,1877 0,0075	0,6098 0,0000	0,5205 0,0000	0,6415 0,0000
log(Cr)						0,3732 0,0000	0,5502 0,0000	0,4360 0,0000	0,3372 0,0000	0,4935 0,0000	0,2511 0,0003	0,3890 0,0000	0,0598 0,4088	0,3215 0,0000	0,2771 0,0001	0,3812 0,0000
log(Cu)							0,6527 0,0000	0,8326 0,0000	0,7443 0,0000	0,6827 0,0000	0,6958 0,0000	0,7019 0,0000	0,0900 0,2061	0,7706 0,0000	0,4969 0,0000	0,8062 0,0000
log(Fe)								0,8036 0,0000	0,7294 0,0000	0,8533 0,0000	0,6466 0,0000	0,6294 0,0000	0,1242 0,0828	0,7157 0,0000	0,6640 0,0000	0,7420 0,0000
log(K)												0,8596 0,0000	0,7485 0,0000	0,8056 0,0000	0,7220 0,1194	0,9165 0,0000
log(Mg)													0,1086 0,1194	0,8554 0,0000	0,6065 0,0000	0,9165 0,0000
log(Mn)													0,0607 0,3852	0,8726 0,0000	0,6202 0,0000	0,8837 0,0000
log(Na)													0,2321 0,0009	0,7577 0,0000	0,5689 0,0000	0,6737 0,0000
log(Ni)													0,0009 0,0143	0,5558 0,0000	0,7968 0,0000	0,6737 0,0000
log(Pb)													0,0009 -0,0826	0,5558 0,0000	0,7968 0,0000	0,6737 0,0000
log(Sr)													0,2549 0,1736	0,5558 0,0000	0,7968 0,0000	0,6737 0,0000
log(V)													0,0126 0,0320	0,6181 0,0000	0,8355 0,0000	0,6041 0,0000
log(Zn)																0,6041 0,0000

Tabla 2.12. Correlaciones semilogarítmicas entre las cantidades totales y el peso de cada ejemplar analizado

	log(Peso)	log(Ag)	log(Ca)	log(Cd)	log(Co)	log(Cr)	log(Cu)	log(Fe)	log(K)	log(Mg)	log(Mn)	log(Na)	log(Ni)	log(Pb)	log(Sr)	log(V)	log(Zn)
Peso		0,2926	0,8339	0,6029	0,5621	0,3801	0,7564	0,7158	0,8252	0,8361	0,6726	0,7980	0,6105	0,1481	0,8177	0,5535	0,7924
		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0333	0,0000	0,0000	0,0000
Ag	0,2005		0,1645	0,1436	0,2231	0,1038	0,2961	0,0894	0,1779	0,1497	0,1692	0,1437	0,1770	0,1389	0,1431	0,0968	0,1807
	0,0032		0,0160	0,0363	0,0011	0,1436	0,0000	0,2033	0,0089	0,0282	0,0146	0,0362	0,0124	0,0492	0,0364	0,1716	0,0080
Ca	0,7710	0,2594		0,5939	0,6104	0,3946	0,7238	0,7389	0,7920	0,7876	0,7543	0,7534	0,6017	0,1866	0,8656	0,5451	0,7571
	0,0000	0,0001		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0073	0,0000	0,0000	0,0000
Cd	0,5851	0,2726	0,6150		0,4182	0,3313	0,6151	0,4750	0,6036	0,5942	0,5190	0,5409	0,4777	0,0739	0,6098	0,4906	0,6094
	0,0000	0,0001	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2926	0,0000	0,0000	0,0000
Co	0,5964	0,3046	0,7049	0,4846		0,4714	0,6106	0,7204	0,6801	0,5770	0,7369	0,5418	0,5031	0,2249	0,6561	0,5242	0,6313
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013	0,0000	0,0000	0,0000
Cr	0,3865	0,2115	0,4175	0,3683	0,4409		0,4182	0,6158	0,4772	0,4058	0,5435	0,2858	0,4220	0,0185	0,3696	0,3595	0,3992
	0,0000	0,0026	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7983	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	0,7059	0,3875	0,6964	0,6073	0,4775	0,3570		0,5743	0,7412	0,6610	0,6061	0,6167	0,6047	0,1185	0,6971	0,4573	0,6909
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0956	0,0000	0,0000	0,0000
Fe	0,6181	0,1302	0,6616	0,4406	0,5677	0,5577	0,5269		0,7010	0,6322	0,7650	0,5429	0,5200	0,1237	0,6080	0,5600	0,6090
	0,0000	0,0634	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0841	0,0000	0,0000	0,0000
K	0,7472	0,2728	0,7665	0,5833	0,5783	0,4700	0,7333	0,7548		0,7679	0,6868	0,6957	0,6244	0,1213	0,7574	0,5487	0,7831
	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0816	0,0000	0,0000	0,0000
Mg	0,7635	0,2354	0,7785	0,5662	0,4880	0,3556	0,6462	0,6763	0,7678		0,5832	0,7861	0,5903	0,0772	0,7898	0,5463	0,7633
	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	0,2689	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,5999	0,2046	0,7268	0,4875	0,6277	0,4949	0,5657	0,8338	0,6736	0,6082		0,5687	0,5250	0,2276	0,6792	0,5496	0,5901
	0,0000	0,0030	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000	0,0000	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000
Na	0,7190	0,2408	0,7321	0,4735	0,4565	0,2445	0,5957	0,5669	0,6973	0,7813	0,5650		0,4850	0,1692	0,7629	0,4599	0,6744
	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000	0,0153	0,0000	0,0000	0,0000
Ni	0,5331	0,2807	0,5838	0,4199	0,4420	0,4327	0,5829	0,5653	0,6337	0,6112	0,5114	0,4619		-0,0464	0,5363	0,4094	0,6136
	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		0,5227	0,0000	0,0000	0,0000
Pb	0,0347	0,1360	0,0692	0,0063	0,0828	0,0139	-0,0337	0,0066	-0,0097	-0,0329	0,1065	0,0926	-0,0982		0,0533	0,0265	-0,0281
	0,6191	0,0542	0,3232	0,9286	0,2417	0,8480	0,6367	0,9266	0,8898	0,6375	0,1333	0,1867	0,1752		0,4467	0,7140	0,6890
Sr	0,7815	0,2620	0,8910	0,5956	0,5726	0,3625	0,7417	0,6961	0,8067	0,8209	0,7127	0,8037	0,6235	0,1592		0,5595	0,7812
	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0223		0,0000	0,0000
V	0,5314	0,0831	0,5302	0,4924	0,4486	0,3404	0,4489	0,6286	0,5704	0,5671	0,5189	0,4761	0,4178	0,1193	0,5431		0,5768
	0,0000	0,2408	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0984	0,0000		0,0000
Zn	0,7749	0,2601	0,7780	0,6167	0,5765	0,3819	0,7221	0,6922	0,8434	0,8236	0,5911	0,7350	0,6280	0,0692	0,7848	0,5980	
	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3245	0,0000	0,0000	

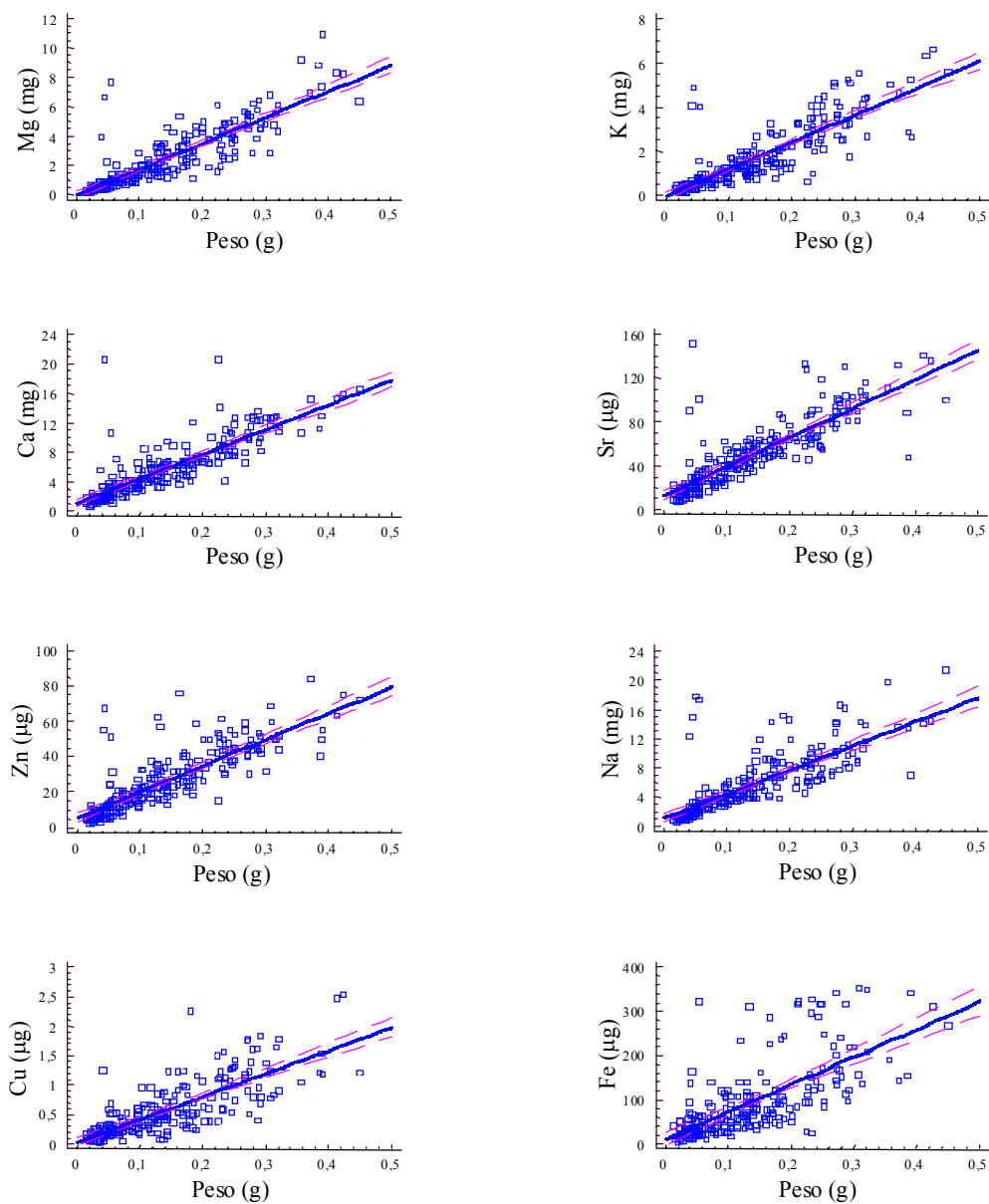


Fig 2.26.- Algunos ejemplos de correlaciones de contenidos metálicos vs peso seco.

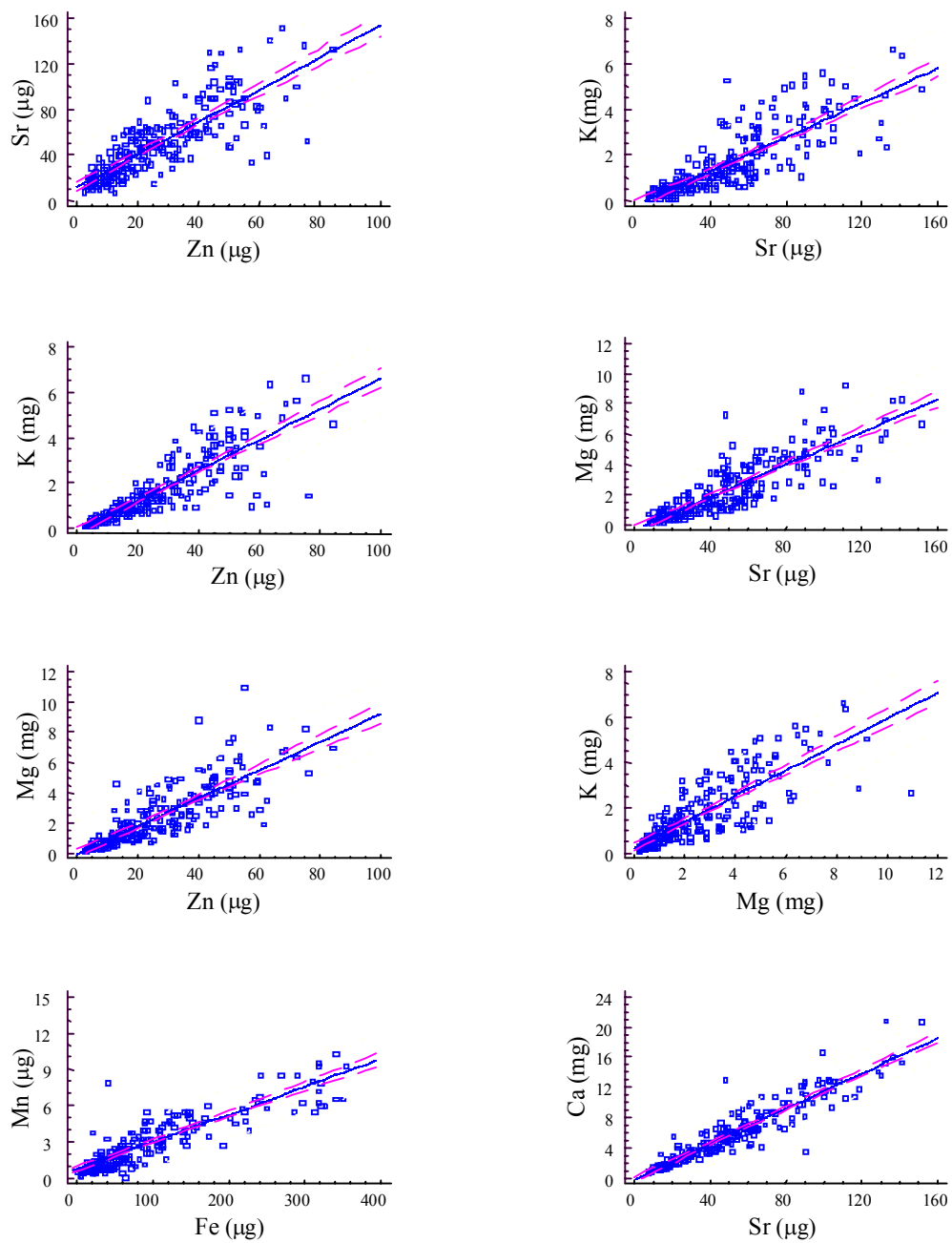


Fig 2.27.- Algunos ejemplos gráficos de correlaciones intermetálica directas.

Desafortunadamente, no se dispone oficialmente de datos sobre la ocupación hotelera en la zona de Las Galletas. Únicamente en la Oficina de Turismo del Exmo. Cabildo Insular de Tenerife dispone de datos por “Zonas Turísticas” siendo la Zona 4 la que incluye al municipio de Arona al que pertenece Las Galletas.

Suponiendo que la ocupación hotelera total, hotelera y extrahotelera, Tabla 2.13, de Las Galletas sea proporcional a la ocupación total de la Zona 4, hemos tratado de correlacionar la misma con los contenidos y concentraciones de los diferentes metales (110).

Tabla 2.13.- Datos sobre población de derecho y turística en la Zona 4 “Sur”.

	1992	1993	1994
Población de derecho	631.035	646.361	669.271
Turistas entrados en Tenerife	2.298.387	2.554.227	2.909.786
Incremento anual %	-	8,7	15,6
Índice de ocupación hotelera %	64,65	67,89	71,79
Índice de ocupación hotelera Zona 4 %	65,50	69,17	72,46

No se encontró ningún tipo de correlación cuando se tomaban el total de especímenes analizados. Sin embargo, cuando los especímenes se clasificaban por grupos de peso tal como se indica en la Tabla 2.14, se encontraron muy buenas correlaciones ($p < 0,02$) para el grupo 1 de pesos (0,014-0,057 g) con las concentraciones de plata y plomo, según puede observarse en dicha tabla.

Tabla 2.14.- Correlaciones de las concentraciones de Ag y Pb con el índice de ocupación hotelera

	Grupo 1 (0,014-0,057 g)	Grupo 2 (0,057-0,120 g)	Grupo 3 (0,127-0,210 g)	Grupo 4 (0,220-0,045 g)	Total
[Pb]	0,4213 0,0130	-0,2488 0,1076	-0,0141 0,9207	-0,0591 0,6769	-0,0125 0,8066
[Ag]	0,6395 0,0190	0,3546 0,0268	0,1348 0,4053	0,2329 0,0965	0,2449 0,0029

Un primer problema que se plantea a la vista de estos resultados es el de establecer el por qué sólo se correlacionan los especímenes más pequeños, es decir los más jóvenes.

Probablemente ello sea debido a que en este estado juvenil su alimentación sea más detritívora e ingieran la plata y el plomo depositados en los sedimentos y disueltos en el agua intersticial (111, 109, 113).

Un segundo problema es el de dilucidar cómo la población turística en la zona puede influenciar estas concentraciones. Probablemente, la concentración de plata pueda relacionarse con mayores vertidos de líquidos de revelado fotográfico; recordemos que aún en los negativos y positivos de las fotografías en color, el color negro se obtiene de la forma clásica con haluros de plata.

Para el caso del plomo la explicación más plausible pudiera ser una mayor lixiviación del mismo en las tuberías de desagües de aguas negras domésticas o, teniendo en cuenta los vientos dominantes, una mayor deposición de plomo atmosférico.

2.3.3. Correlaciones múltiples

2.3.3.1 Metales pesados vs metales metabólicos.

Con objeto de establecer si el contenido de los metales pesados en *Eurythoe complanata* está influenciado por las concentraciones de los denominados metales metabólicos (Na, K, Mg, Ca) se estudiaron las correspondientes intercorrelaciones. Tal como se observa en la Tabla 2.15 y 2.16. Ya sean en forma directa ya en forma logarítmica existen muy buenas correlaciones (límites de confianza del 90 %, $R^2 > 0,5$) entre los contenidos totales de los metales pesados y los de los metabolitos.

La Tabla 2.16 permite observar que el comportamiento de la mayoría de los metales pesados (MP) frente a los metabólicos es muy similar:

$$\log \text{MP} = -C_1 \log \text{Na} + C_2 \log \text{K} - C_3 \log \text{Ca} + C_4 \log \text{Mg}$$

Sin embargo el Fe y Zn presentan un comportamiento diferente en su dependencia frente a aquellos:

$$\log(\text{Zn, Fe}) = C_1 \log \text{Na} - C_2 \log \text{K} + C_3 \log \text{Ca} - C_4 \log \text{Mg}$$

Por su parte el contenido en manganeso no parece depender del de magnesio en tanto que el contenido en plomo no está gobernado por los de sodio y magnesio.

2.3.3.2. Correlaciones con los metales formadores de coloides

Los datos que se incluyen en la Tabla 2.17 para las correlaciones logarítmicas entre los contenidos totales de algunos metales pesados y los correspondientes metales formadores de coloides al pH del medio marino, parecen indicar que Ag, Cd, Co, Cu, Ni y V pudieran ser absorbidos por los especímenes de *Eurythoe complanata* adsorbidos sobre un coloide mixto formado por los óxidos hidratados de Fe, Mn y Cr, si bien, tal como puede observarse en la Tabla 2.17 la influencia del posible coloide de cromo es nula en el caso de la absorción de plomo en tanto que el Zn parece absorberse mayoritariamente adsorbido sobre el coloide de óxido de hierro hidratado.

2.3.3.3. Otras correlaciones intermetálicas

De todos los datos que se incluyen en las Tablas 2.18 y 2.19 para las correlaciones directas y logarítmicas, respectivamente, entre los contenidos totales de Ag, Cd, Co, Ni, Pb, V y Zn parece que entre estos metales existe una interdependencia ya sea a nivel metabólico ya a nivel acumulativo tal como ha sido descrito para otras especies (118).

Tabla 2.15.- Correlaciones múltiples directas entre los contenidos de metales pesados y metales metabólicos (límite de confianza 99%)

	Na	K	Ca	Mg	R ²
Cd	0,0074	0,0329	0,0231	-	0,8156
Co	-	0,0315	0,0184	-0,0153	0,8486
Cr	-0,0112	0,0941	0,0225	-	0,6682
Cu	0,085	0,1862	0,0499	-0,0305	0,8500
Fe	-4,4859	32,4075	7,4672	11,2177	0,8323
Mn	-	0,3690	0,4099	-	0,8390
Ni	-0,0230	0,1182	0,0364	0,0700	0,7779
V	-0,0362	-	0,0673	0,2111	0,7075
Zn	-	5,3063	1,4188	3,1826	0,9217

Tabla 2.16.- Correlaciones múltiples logarítmicas entre los contenidos de metales pesados y de metales metabólicos (límite de confianza 99%)

	Logaritmo del contenido de:				R ²
	Na	K	Ca	Mg	
log(Ag)	-0,8264	1,4580	-1,9415	0,7271	0,9038
log(Cd)	-0,5975	0,7933	-0,6763	0,6336	0,8353
log(Co)	-0,9733	1,4737	-0,9227	0,6628	0,8470
log(Cr)	-0,9279	1,0908	-0,5112	0,4845	0,7784
log(Cu)	-0,3623	1,0046	-0,4200	0,3793	0,7940
log(Fe)	0,7157	-0,5665	2,3055	-0,7863	0,9534
log(Mn)	-0,2099	0,4386	0,6697	-	0,7906
log(Ni)	-0,7032	0,8785	-4389	0,8569	0,7724
log(Pb)	-	0,5952	-0,7597	-	0,5323
log(V)	-0,4596	0,6417	-0,3635	0,8105	0,5426
log(Zn)	0,6798	-0,2865	1,4131	-0,3977	0,9584

Tabla 2.17.- Correlaciones logarítmicas entre los contenidos de algunos metales pesados y los metales formadores de coloides (límite de confianza 99%)

	Logaritmo de la cantidad total de:			R ²
	Fe	Mn	Cr	
log(Ag)	-0,9066	0,8088	0,2608	0,9461
log(Cd)	-0,4280	0,6894	0,1227	0,8630
log(Co)	-0,6252	1,0981	0,3188	0,8977
log(Cu)	-0,2813	0,8807	0,1583	0,7138
log(Ni)	-0,3124	0,8438	0,2606	0,7124
log(Pb)	-0,3774	0,5599	-	0,6386
log(V)	-0,2250	0,7432	0,1965	0,4761
log(Zn)	0,6886	-	0,0601	0,9721

Tabla 2.18.- Otras correlaciones múltiples intermetálicas directas. (límite de confianza 99%)

	Contenido total de :								
	Ag	Cd	Cu	Co	Ni	V	Pb	Zn	R ²
Ag	-	0,0376	0,0203	-	-	-	0,0183	-	0,6218
Cd	0,6587	-	0,1159	-	-	-	0,0506	0,0053	0,8720
Co	-	-	0,0886	-	-	0,0271	0,0361	0,0015	0,8341
Ni	-	-	0,3636	-	-	-	-	0,0094	0,7542
Cu	1,6635	0,6608	-	0,6061	0,2897	-	-	0,0063	0,8419
Pb	3,8203	0,5781	-	1,3473	-0,2163	-	-	-	0,4891
V	-	0,6634	-0,2321	1,3241	-	-	-	0,0019	0,7522
Zn	-	31,8370	7,2382	27,0686	8,0372	7,7923	-	-	0,9044

Tabla 2.19.- Otras correlaciones múltiples intermetálicas logarítmicas
(límite de confianza 99%)

	Logaritmo del contenido total de:								R ²
	Ag	Cd	Cu	Co	Ni	Pb	V	Zn	
log(Ag)	-	-	0,6799	0,1775	0,1656	-	-	-0,8151	0,9571
log(Cd)	-	-	0,4639	0,1290	-	-	0,1943	-0,2163	0,8564
log(Cu)	0,2077	0,3140	-	0,0942	0,2401	-	-	0,2983	0,8564
log(Co)	0,1707	0,2685	0,5295	-	-	-	0,2556	-0,2185	0,9033
log(Ni)	0,0946	-	0,7568	0,1717	-	-0,1924	-	-	0,7827
log(Pb)	0,1849	0,2290	-	0,1863	-0,2749	-	-	-	0,6418
log(V)	-	0,5193	-	0,3119	-	-	-	0,2618	0,5995
log(Zn)	-0,7925	-0,3449	1,0146	-0,2041	-	-	0,2059	-	0,9350

2.3.3.4. Relaciones intermetálicas poliquetos vs agua.

Un problema que se plantea con una alta frecuencia en los estudios de contaminación marina y muy especialmente cuando se trata de establecer la posible utilización de un organismo marino como “centinela” de contaminación, es el de establecer si dicho organismo “bioconcentra” los metales en sus tejidos con respecto al agua del mar en el que vive, y, por otra parte si existe una relación entre las concentraciones metálicas presentes en dicho organismo y en el agua de mar.

2.3.3.4.1. Factores de bioconcentración.

Como puede verse en los resultados que se presentan en la Tabla 2.20 para aquellos metales cuyo límite de concentración permite su determinación en el agua de mar del ecosistema en estudio, los factores de bioconcentración del *Eurythoe complanata* son bastante altos, oscilando entre $1.75 \cdot 10^4$ para el cadmio y $1.76 \cdot 10^7$ para el caso del vanadio.

2.3.3.4.2.- Correlaciones intermetálicas poliquetos vs agua de mar.

Un aspecto que puede ser interesante es el de estudiar si, dados los hábitos alimenticios de *Eurythoe complanata*, detritívoro-omnívoro, pudieran correlacionarse sus contenidos metálicos con los presentes en el agua de mar de su hábitat.

Los resultados de las correlaciones de las cantidades metálicas en los poliquetos frente a las concentraciones en el agua de mar que se presentan en la Tabla 2.21, correlaciones directas, y 2.22, correlaciones logarítmicas, permiten observar muy buenas correlaciones entre

las cantidades de Cu, Zn, Ni, Cd y Cr ($p \leq 0,005$) con las concentraciones de hierro en el agua de mar. Este hecho podría explicarse en base a la ingestión de aquellos metales adsorbidos sobre el coloide de óxido de hierro hidratado y, en su caso, sobre el coloide de óxido de cromo hidratado (Zn y Ni).

De más difícil explicación son las correlaciones que aparecen entre, por ejemplo, la cantidad de Ni en los poliquetos y las concentraciones de Cu, Zn y Pb en agua de mar, si bien es más plausible su correlación con su concentración en agua de mar ($p \leq 0,031$, $cc = 0,0599$).

Sin embargo, parece raro que no se presente ninguna correlación intermetálica con concentración de manganeso en el agua de mar dado que el Mn es otro de los iones metálicos que suelen encontrarse en ella como coloide de óxido de manganeso hidratado.

Posiblemente, aquellas correlaciones intermetálicas con los coloides de Fe y Cr estén dando cuenta de la capacidad del *E. complanata* para alimentarse por ingestión de sedimentos. La no existencia de otras correlaciones intermetálicas pudiera ser una indicación de su posible alimentación, además, a partir de detritus animales y vegetales.

Tabla 2.20.- Factores de bioconcentración en *Eurythoe complanata*

Metal	$F_{\text{conc}} = \frac{([M] \text{ ug/g})_{\text{Eurythoe}}}{([M] \text{ ug/g})_{\text{Agua}}}$
Cd	$1,74 \cdot 10^4$
Cr	$3,60 \cdot 10^4$
Zn	$4,72 \cdot 10^4$
Ag	$4,81 \cdot 10^4$
Fe	$2,28 \cdot 10^5$
Mn	$2,48 \cdot 10^6$
Ni	$6,74 \cdot 10^6$
Pb	$8,45 \cdot 10^6$
Cu	$1,46 \cdot 10^7$
V	$1,76 \cdot 10^7$

2.4. Análisis de Componentes Principales y de Factores.

En este caso la matriz inicial de datos está formada por los 221 especímenes de *Eurythoe complanata* analizados y las 16 variables, contenidos metálicos totales determinados sin eliminar los outliers presentes en cada uno de ellos.

Tabla 2.21.- Correlaciones intermetálicas directas entre *E. complanata* y agua de mar.

<i>Eurythoe complanata</i>	Agua de mar									
	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
Pb	-0,1220	0,2385	-0,1807	-0,0639	-0,0183	-0,1159	-0,1029	0,2255	-0,2908	0,4771
	0,6530	0,3570	0,5190	0,8070	0,9430	0,6470	0,6840	0,4010	0,2420	0,0450
V	0,4191	0,0955	0,3563	-0,0779	0,4271	0,2950	0,3286	0,2920	0,0717	-0,2424
	0,1060	0,7150	0,1920	0,7660	0,0770	0,2350	0,1830	0,2720	0,7780	0,3330
Cr	0,4771	-0,2855	0,0746	0,0026	0,4818	0,3597	0,5076	0,4016	0,3248	-0,1241
	0,0620	0,2670	0,7920	0,9920	0,0430	0,1430	0,0320	0,1230	0,1890	0,6240
Mn	0,3315	-0,1194	0,0783	-0,1019	0,3992	0,2936	0,4119	0,3848	0,1149	-0,0590
	0,2100	0,6480	0,7810	0,6970	0,1010	0,2370	0,0890	0,1410	0,6500	0,8160
Fe	0,5193	-0,0419	0,3263	0,1413	0,3511	0,3813	0,4312	0,2209	0,2107	-0,1995
	0,0390	0,8730	0,2350	0,5880	0,1530	0,1180	0,0740	0,4110	0,4010	0,4270
Co	0,3702	-0,0929	0,0923	0,0253	0,2815	0,3005	0,3552	0,3615	0,2148	-0,1088
	0,1580	0,7230	0,7430	0,9230	0,2580	0,2260	0,1480	0,1690	0,3920	0,6670
Ni	0,6224	-0,0480	0,6283	0,3166	0,5926	0,5099	0,4753	0,3991	0,5114	-0,2088
	0,0100	0,8550	0,0120	0,2160	0,0100	0,0310	0,0460	0,1260	0,0300	0,4060
Cu	0,4077	-0,0713	0,2611	0,0154	0,6648	0,4240	0,4556	0,3301	0,4443	-0,0048
	0,1170	0,7860	0,3470	0,9530	0,0030	0,0800	0,0570	0,2120	0,0650	0,9850
Ag	-0,0416	-0,0748	-0,2145	-0,2633	-0,0183	-0,2427	-0,3277	0,2021	-0,1453	0,2611
	0,8790	0,7750	0,4430	0,3070	0,9420	0,3320	0,1840	0,4530	0,5650	0,2950
Zn	0,4339	0,0860	0,5561	0,0925	0,4913	0,3887	0,3528	0,3577	0,1469	-0,3423
	0,0930	0,7430	0,0310	0,7240	0,0380	0,1110	0,1510	0,1740	0,5610	0,1640
Cd	0,1506	-0,1319	0,0041	-0,3413	0,6479	0,3173	0,4130	0,5991	0,1857	0,0791
	0,5780	0,6140	0,9880	0,1800	0,0040	0,1990	0,0890	0,0140	0,4610	0,7550

Tabla 2.22.- Correlaciones intermetálicas logarítmicas entre *E. complanata* y agua de mar.

<i>Eurythoe complanata</i>	Agua de mar									
	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
Pb	-0,1658	0,1421	-0,2383	-0,1862	-0,0543	-0,1861	-0,1756	0,1986	-0,1981	0,5292
	0,5400	0,5860	0,3920	0,4740	0,8310	0,4600	0,4860	0,4610	0,4310	0,0240
V	0,3032	0,1227	0,3135	-0,0540	0,3124	0,3215	0,2550	0,3591	0,1129	-0,2118
	0,2540	0,6390	0,2550	0,8370	0,2070	0,1930	0,3070	0,1720	0,6560	0,3990
Cr	0,4033	-0,2847	0,0427	0,0214	0,3332	0,2417	0,4811	0,3316	0,1984	-0,1801
	0,1210	0,2680	0,8800	0,9350	0,1770	0,3340	0,0430	0,2100	0,4300	0,4750
Mn	0,2514	-0,0744	0,0834	-0,0535	0,3567	0,2341	0,3826	0,4213	0,0462	-0,0019
	0,3480	0,7760	0,7680	0,8380	0,1460	0,3500	0,1170	0,1040	0,8560	0,9940
Fe	0,4363	-0,0029	0,3875	0,2903	0,3202	0,3902	0,4176	0,2905	0,1537	-0,2590
	0,0910	0,9910	0,1540	0,2580	0,1950	0,1090	0,0850	0,2750	0,5420	0,2990
Co	0,2783	-0,0695	0,0641	0,1511	0,2088	0,2847	0,3345	0,3112	0,1718	-0,0362
	0,2970	0,7910	0,8210	0,5630	0,4060	0,2520	0,1750	0,2410	0,4950	0,8870
Ni	0,5430	0,0672	0,6396	0,4057	0,5430	0,5528	0,4805	0,3741	0,4762	-0,2193
	0,0300	0,7980	0,0100	0,1060	0,0200	0,0170	0,0440	0,1530	0,0460	0,3820
Cu	0,3420	0,0223	0,2702	0,1558	0,5788	0,4216	0,4081	0,2221	0,3421	-0,0195
	0,1950	0,9320	0,3300	0,5500	0,0120	0,0810	0,0930	0,4080	0,1650	0,9390
Ag	-0,1148	-0,0818	-0,2409	-0,2374	-0,0561	-0,2453	-0,3992	0,1686	-0,2106	0,1974
	0,6720	0,7550	0,3870	0,3590	0,8250	0,3260	0,1010	0,5330	0,4010	0,4320
Zn	0,3740	0,1818	0,5350	0,2455	0,5118	0,4755	0,3627	0,4338	0,1362	-0,3351
	0,1540	0,4850	0,0400	0,3420	0,0300	0,0460	0,1390	0,0930	0,5900	0,1740
Cd	0,1445	-0,0397	0,0225	-0,2835	0,5398	0,2740	0,3388	0,5674	0,0482	0,1251
	0,5930	0,8800	0,9370	0,2700	0,0210	0,2710	0,1690	0,0220	0,8490	0,6210

En la Tabla 2.23 se presenta la varianza inicial para cada uno de los componentes principales posibles. Aplicando la regla general de seleccionar aquellos componentes principales que presentan valores propios mayores o iguales que 1 de estos resultados pueden extraerse cuatro componentes principales (CP) que en su conjunto explican el 77,44 % de la varianza inicial del sistema. Se observa que es el CP1 el que explica el mayor porcentaje, 56,3 %, de variabilidad inicial, en tanto que los tres componentes restantes explican aproximadamente un 7 % de la misma cada uno de ellos.

Tabla 2.23.- Varianza inicial en el análisis de componentes principales

Componente	Valor propio	% Varianza	% Varianza acumulada
1	9,0086	56,30	56,30
2	1,2326	7,70	64,01
3	1,0797	6,74	70,76
4	1,0692	6,68	77,44
5	0,7053	4,40	81,85
6	0,5778	3,61	85,46
7	0,5022	3,13	88,60
8	0,4167	2,60	91,20
9	0,3265	2,04	93,24
10	0,2854	1,78	95,03
11	0,2584	1,61	96,64
12	0,2176	1,36	98,00
13	0,1043	0,65	98,65
14	0,0886	0,55	99,21
15	0,0705	0,44	99,65
16	0,0567	0,35	100,00

Resulta sorprendente que la matriz de pesos estadísticos de las 16 variables iniciales sobre los 4 componentes principales extraídos, Tabla 2.24, no de una información clara sobre tal distribución. Únicamente y a la vista del biplot del Figura 2.28 puede observarse que tanto la plata como el plomo aparecen bien diferenciados del resto de los metales en estudio.

Sin embargo, el análisis de Factores en este caso es totalmente clarificador. Así, en la Tabla 2.25, se observa que, al igual que en el caso del Análisis de Componentes Principales pueden extraerse también cuatro factores con valores propios mayores o iguales a 1 que en su conjunto explican un 78,94 % de la variabilidad del sistema.

Tabla 2.24.- Matriz de pesos estadísticos de las variables sobre los cuatro componentes principales extraídos

	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4
Ag	0,0517	0,3849	-0,5882	-0,4878
Ca	0,3014	0,1473	-0,0178	0,0924
Cd	0,2469	0,0140	-0,0437	0,0452
Co	0,2538	0,1058	0,1716	-0,1854
Cr	0,1902	-0,2693	0,1505	-0,5499
Cu	0,2710	0,1227	-0,2291	-0,0647
Fe	0,2778	-0,1564	0,2522	-0,2394
K	0,3090	-0,0171	-0,0453	-0,0022
Mg	0,2915	-0,0648	-0,1007	0,2782
Mn	0,2828	0,0405	0,2650	-0,2256
Na	0,2596	0,2199	-0,1170	0,3351
Ni	0,2301	-0,2075	-0,2745	-0,0994
Pb	0,0126	0,7180	0,4798	-0,0446
Sr	0,2956	0,1364	-0,0598	0,1769
V	0,2121	-0,2612	0,2728	0,0882
Zn	0,2848	-0,0835	-0,0629	0,2484

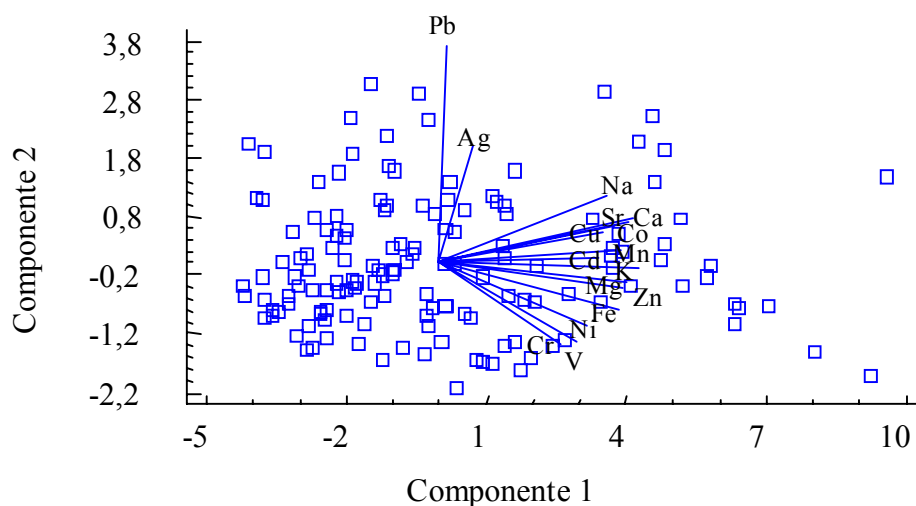


Fig. 2.28.- Biplot de muestras y variables en el plano CP1/CP2.

Ahora, sin embargo, la matriz de factores (F) tras una rotación varimax que se presenta en la Tabla 2.25, resulta altamente clarificadora y, así, se observa que sobre el F1 se agrupan los metales que pueden ser considerados fundamentalmente de tipo metabólico (Na, K, Ca,

Tabla 2.25.- Valores propios obtenidos en el análisis de factores de la matriz de datos de *Eurythoe complanata*.

Factor	Valor propio	% Varianza	% Varianza acumulada
1	9,2904	58,07	58,07
2	1,2057	7,54	65,60
3	1,1285	7,05	72,65
4	1,0054	6,28	78,94
5	0,5971	3,73	82,67
6	0,5530	3,46	86,13
7	0,4546	2,84	88,97
8	0,4410	2,76	91,72
9	0,3007	1,88	93,60
10	0,2707	1,69	95,29
11	0,2364	1,48	96,77
12	0,1833	1,15	97,92
13	0,1149	0,72	98,64
14	0,1035	0,65	99,28
15	0,0660	0,41	99,70
16	0,0487	0,31	100,00

Mg, Sr) junto con Zn y Cu que, básicamente, pueden responder igualmente al sistema metabólico de este poliqueto. Sobre el F2 se agrupan Cr, Fe y Mn, formadores de coloides al pH del agua de mar, aunque el cromo aparezca bien diferenciado del Fe y el Mn y sorprendentemente la plata y el plomo se encuentran solos sobre F3 y F4 respectivamente, lo que puede ser indicativo de una procedencia o una pauta de acumulación bien diferenciada entre ellos y con los restantes metales estudiados, comportamiento que hasta cierto punto recuerda el que presentaban en el agua de mar en la que, sin embargo, la plata aparecía asociada al vanadio mientras que el plomo no presentaba un comportamiento regular.

Estos hechos quedan mejor reflejados en las Figuras 2.29 a 2.31, que presentan los pesos estadísticos de las variables en los planos determinados por los diferentes factores.

Seleccionando las variables que presentaron los mayores pesos estadísticos (Sr, Cr, Ag y Pb) sobre cada uno de los cuatro factores seleccionados y aplicando el método del vecino más próximo con distancia euclídea, se realizó un Análisis de Agrupamientos, Clusters, cuyo resultado se presenta en forma de dendograma en la Fig. 2.22, del cual sólo cabe deducir que el contenido metálico de los especímenes de *Eurythoe complanata* analizados es bastante

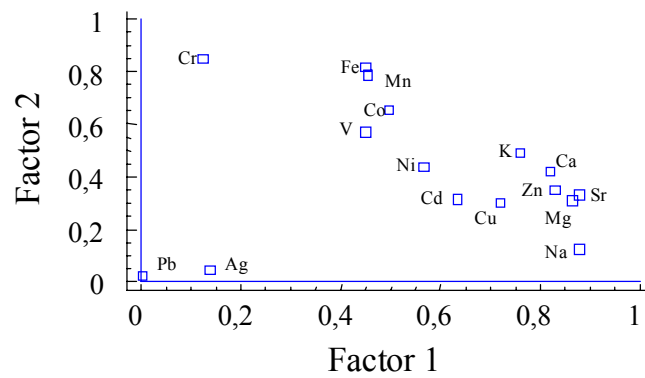


Fig. 2.29.- Pesos estadísticos de las variables sobre el plano F1/F2

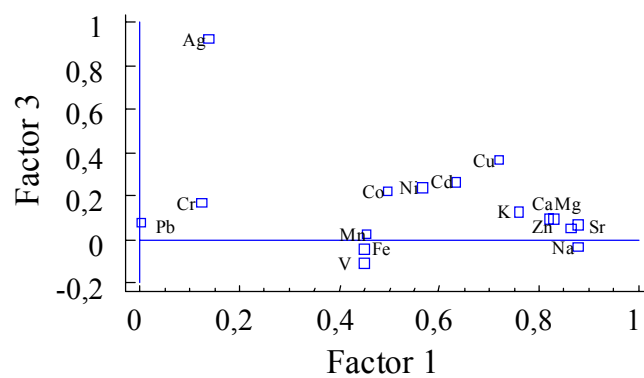


Fig.2.30.- Pesos estadísticos de las variables sobre el plano F1/F3

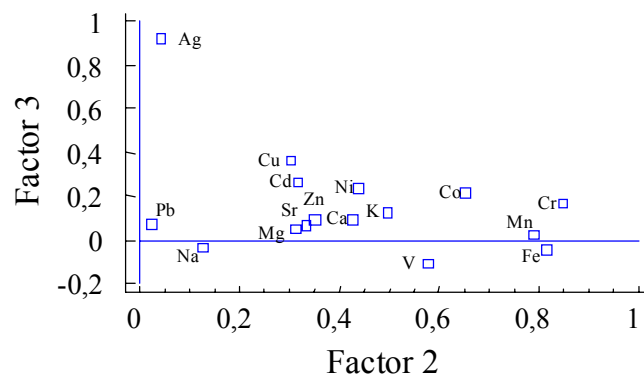


Fig.2.31.- Pesos estadísticos de las variables sobre el plano F2/F3

uniforme. El que se separen unas pocas muestras que no se asocian con el cluster mayoritario, puede ser indicativo de inyecciones puntuales de contaminantes metálicos.

Tabla 2.25.- Matriz de Factores tras una rotación varimax.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Ag	0,1355	0,0427	0,9261	0,0832
Ca	0,8201	0,4231	0,0951	0,1031
Cd	0,6342	0,3167	0,2689	-0,1246
Co	0,4943	0,6492	0,2209	0,1525
Cr	0,1211	0,8491	0,1695	-0,1149
Cu	0,7202	0,3037	0,3636	-0,0767
Fe	0,4480	0,8146	-0,0422	0,0253
K	0,7595	0,4949	0,1289	-0,0415
Mg	0,8640	0,3120	0,0485	-0,0581
Mn	0,4520	0,7896	0,0206	0,1644
Na	0,8766	0,1251	-0,0325	0,1472
Ni	0,5634	0,4355	0,2371	-0,2732
Pb	0,0006	0,0208	0,0733	0,9451
Sr	0,8775	0,3355	0,0679	0,0688
V	0,4458	0,5759	-0,1057	-0,0676
Zn	0,8284	0,3492	0,0948	-0,0931

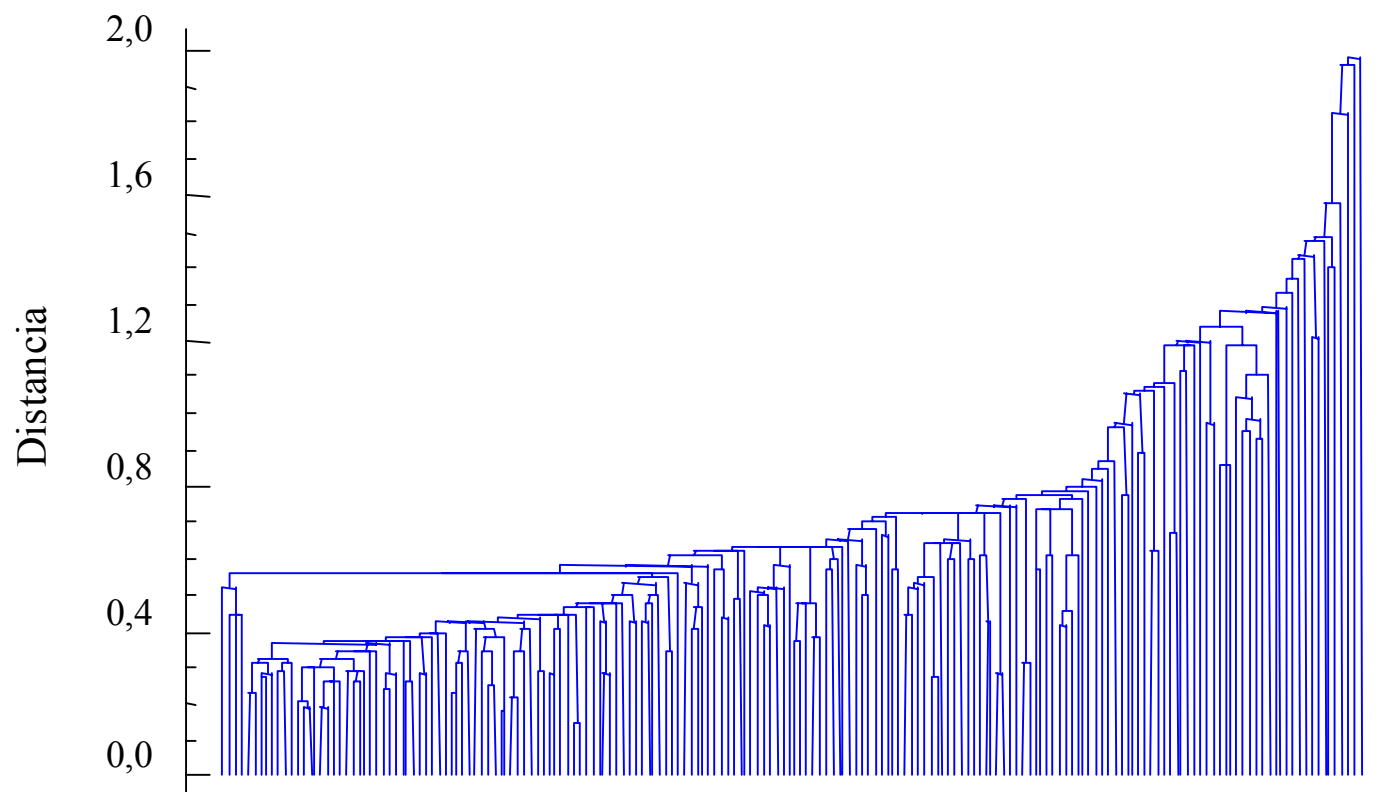


Fig 2.22. Dendrograma del Análisis de Clusters para el *E. complanata*

Conclusiones

Continuando con los estudios que, sobre contaminación del medio ambiente marino de la Islas Canarias, se viene realizando en los últimos años en nuestro Departamento, durante el período 1992-1994 se ha llevado a cabo un estudio de los contenidos metálicos en el agua de mar y en un poliqueto en el pequeño ecosistema costero de Las Galletas, situado al sureste de la Isla de Tenerife.

1ª) Se propone un sistema de digestión en horno de microondas para la disolución de muestras del poliqueto y de extracción de los metales a partir de las muestras de agua. Igualmente, se proponen las condiciones instrumentales correctas para la determinación de los diferentes metales por espectrofotometría de absorción atómica con atomización en llama y electrotérmica.

2ª) En lo que se refiere al agua de mar puede concluirse que las concentraciones metálicas presentes son bastante uniformes y que se encuentran máximos en las concentraciones coincidiendo con los periodos vacacionales o ligeramente posteriores.

3ª) Los rangos de concentración son inferiores en general a los encontrados con anterioridad en zonas más al norte de la ahora estudiada, zonas que se encuentran más afectadas por posibles fuentes de contaminación urbana e industrial. En muchos casos, los

valores medios de las concentraciones metálicas son muy similares a los encontrados en aguas oceánicas.

4ª) En base a las concentraciones metálicas puede diferenciarse la estación de muestreo nº1 más afectada por el pequeño refugio pesquero situado en dicho ecosistema marino especialmente en lo que se refiere a la presencia de Cu, Zn y Ni.

5ª) Las correlaciones metálicas que han podido establecerse entre algunos de los metales estudiados en el agua de mar pueden explicarse en base a la utilización conjunta en materiales navales (Ni, Cd), similitudes químicas (Zn, Cd), adsorción sobre coloides de Cr, Mn y Fe y/o deposición de aerosoles atmosféricos (Pb, Ni).

6ª) Los resultados de los Análisis de Componentes Principales, de Factores y de Agrupamientos confirman lo anteriormente expresado.

En lo que respecta a los contenidos metálicos los especímenes de *Eurythoe complanata* analizados, puede concluirse:

8ª) Para la mayoría de los metales analizados, los valores medios y rangos de concentraciones encontrados son menores que los descritos por otros autores para ejemplares de *E. complanata* y de *N. diversicolor* encontrados en otras zonas costeras. Ello indica la menor contaminación metálica de la zona costera objeto de nuestro estudio.

9ª) Se establece la existencia de muy buenas correlaciones entre los contenidos totales de la mayoría de los metales en estudio con los metales de regulación metabólica (Na, K, Ca, Mg, Sr) así como con el peso de los especímenes analizados.

10ª) La existencia de otras correlaciones intermetálicas pueden explicarse en función de similitudes de propiedades fisico-químicas, rutas metabólicas, adsorción sobre coloides, etc.

11ª) En algunos casos, Ag y Pb, los contenidos metálicos en *E. complanata* pueden explicarse por la influencia de la población turística en la zona en estudio.

12ª) Se establece que el *E. complanata* presenta altos valores de bioconcentración para muchos de los metales en estudio, oscilando entre $1.75 \cdot 10^{-4}$ para el cadmio y $1.76 \cdot 10^{-7}$ para el caso del vanadio.

13ª) Han podido establecerse buenas correlaciones entre los contenidos de ciertos metales en *E. complanata* y los correspondientes metales adsorbidos sobre coloides en agua de mar, especialmente Fe y Cr.

14ª) El estudio de Componentes Principales y de Factores permite establecer el diferente comportamiento de Ag y Pb entre sí y con los metales de regulación metabólica y esenciales así como con los formadores de coloides.

15ª) Los resultados del Análisis de Agrupamientos permiten establecer que la contaminación metálica en la zona es bastante uniforme y la presencia de inyecciones puntuales de contaminantes.

16) En base a las conclusiones expuestas cabe proponer a *Eurythoe complanata* como organismo centinela para la contaminación metálica del agua de mar en zonas costeras.

- 1 B. J. Alloway y D.C. Ayres: en *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Blackie Academic, Londres, 1993, pp 107
- 2 A. Butler. Acquisition and utilization of transition metal ions by marine organisms. *Science*, **381**, 207 (1998).
- 3 S. George: en *Physiological Mechanisms of Marine Pollutants Toxicity*. W. Vernberg, A. Calabrese, F. Thurberg y F. Vernberg. (Eds.) Academic. Londres, 1982, pp 3.
- 4 P. J. Brewer: en *Chemical Oceanography*, J.P. Riley y G. Skirrow (Eds), Academic Press, vol 1, Londres, 1975, pp 415.
- 5 P.G. Brewer y D. W. Spencer: en *Marine Chemistry in the Coastal Environment*, T. M. Church (Ed), Am. Chem. Soc., Wahington DC, 1975, pp 80.
- 6 J.D. Burton y P.J. Statham: en *Environmental Chemistry*, H. J. M. Bowen (Ed), Royal Soc. Chem., vol. 2, Londres, 1982, pp. 234.
- 7 K. W. Bruland: en *Chemical Oceanography*, J.P. Riley y R. Chester (Eds). Academic, vol. 8, Londres 1983, pp 158
- 8 K. W. Bruland: en *Chemical Oceanography*, J. P. Rilely y R. Chester (Eds), Academic, Vol 8, Londres, 1983, pp 234
- 9 E. Boyle, F. Sclater y J. Edmond. On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, **263**, 42 (1976).
- 10 R. Riso, P. le Corre y C. Chaumery. Rapid and simultaneous analysis of trace metals (Cu, Pb and Cd) in seawater by potentiometric stripping analysis. *Anal. Chim. Acta*, **351**, 83 (1997).
- 11 C. Collado, J. Pérez y J. J. Hernández. Rapid determination of copper, lead and cadmium in unpurged seawater by adsorptive stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **320**, 19 (1996).
- 12 K. Bruland: en *Trace metals in sea water*, S. Wong, E. Boyle, K. Bruland, J. Burton y E. Goldberg (Eds), Plenum, Nueva York, 1983, pp 395.
- 13 K. Bruland, G. Kauner y J. Martin. Zinc in north-east Pacific water. *Nature*, **271**, 741 (1978).

- 14 J. Burton y P. Statham: en *Heavy Metals in the Marine Environment*, R. Furness y P. Rainbow (Eds), CRC, Boca Ratón, 1990, pp 5.
- 15 R. Maranger, D. Bird y N. Price. Iron acquisition by photosynthetic marine phytoplankton from ingested bacteria. *Nature*, **396**, 248 (1998).
- 16 W. Sunda y S. Huntsman. Interrelated influence of iron, light and cell size on marine phytoplankton growth. *Nature*, **390**, 389 (1997).
- 17 B. Schaule y C. Patterson: en *Trace Metals in Sea Water*. S. Wong, E. Boyle, K. Bruland, J. Burton y E. Goldberg (Eds), Plenum, Nueva York, 1983, pp. 487.
- 18 L. Friberg, M. Piscator, G. Nordberg y T. Kjellström: en *Cadmium in the Environment*, CRC, Cleveland, 1974, pp. 89
- 19 K. Bruland, E. Rue, J. Donat, S. Skrabal y J. Moffett. Intercomparison of voltametric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample. *Anal. Chim. Acta*, **405**, 99 (2000)
- 20 S. Ahrland: en *The Nature of Sea Water*, E. D. Goldberg (Ed), Dahlen Conference, Berlin 1975, pp. 219-244.
- 21 O. C. Zafiriou y M. B. True. Interconversion of iron(III) hydroxy complexes in seawater. *Mar Chem.*, **8**, 281 (1980)
- 22 J. J. Morgan y T. H. Sibley: en *Proceedings Civil Engineering in the Oceans / III*, American Society of Civil Engineers vol 2, New York 1975, pp 1332.
- 23 J. C. Lu y K. Y. Chen. Migration of trace metals in interface water and polluted surficial sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 144 (1977).
- 24 R. F. Mantoura, A. Dickson y J.P. Riley, The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, **6**, 387 (1978).
- 25 D. Dryssen y M. Wedborg: en *Marine Chemistry*, E. D. Goldberg (Ed), Willey-Interscience, Nueva York, 1974 pp 181.
- 26 M. Whitfield y D. R. Turner: en *Lead in the Environment*, M. Branica y Z. Konrad (Eds), Pergamon, Oxford, 1990, pp109.
- 27 T. M. Florence y G. E. Batley. Trace Metals in Sea Water: 1. Removal of trace metal from sea water by a chelating resin. *Talanta*, **23**, 179 (1976).

- 28 L. M. Chan, J. M. Edmond, R. F. Stallard, W. S. Broecker, Y. C. Chung, R. F. Weiss y T. L. Ku. Radium and barium at GEOSECS stations in the Atlantic and Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**, 258 (1976).
- 32 Lee D. S. Determination of nickel in seawater by carbonyl generation. *Anal. Chem.*, **54**, 1183 (1982).
- 33 J. M. Edmond, C. Measures, R. E. McDuff, L.H. Chang, R. Collier, B. Grant, I. L. Gordon y J. B. Corliss. Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the mayor and minor elements in the ocean: The galapagos data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46**, 1 (1979)
- 34 S. Tankere y P. Statham. Distribution of dissolved Cd, Cu, Ni and Zn in the Adriatic sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 623 (1996).
- 35 R. Feely, G. Massoth y M. Lamb: en *Trace metals in sea water*, C. Wong, E. Boyle, K. Bruland, J. Burton y E. Goldberg. (Eds.) Plenum. Nueva York, 1981, pp 227.
- 36 W. Langston: en *Heavy Metals in the Marine Environment*, R. Furness y P. Rainbow. (Eds), CRC, Boca Ratón, 1990, pp 101.
- 37 C. Huh, B. Finney y J. Stull. Antropogenic inputs of several heavy metals to nearshore basins off Los Angeles. *Prog. Oceanog.*, **30**, 335 (1992).
- 38 L. Gray. Metal contamination of sediments associated with deepwater ocean sewage outfalls, Sydney, Australia. *Mar. Pollut. Bull.*, **33**, 182 (1996).
- 39 D. Haynes, P. Rayment y D. Toohey. Long term variability in pollutant concentrations in coastal sediments from the Ninety Mile beach, Bass Strait, Australia. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 823 (1996).
- 40 D. Haynes, D. Toohey, D. Clarke y D. Marney. Temporal and spatial variation in concentrations of trace metals in coastal sediments from the Ninety Mile Beach, Victoria, Australia. *Mar. Pollut. Bull.*, **30**, 414 (1995).
- 41 E. Parsons, H. Chan y R. Kinoshita. Trace metal and organochlorine concentrations in a Pygmy Brayd's Whale (*Balaenoptera edeni*) from the South China Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **38**, 51 (1999).

- 42 C. Wood y E. Van Vlette. Copper, cadmium and zinc in liver, kidney and muscle tissues of Bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) stranded in Florida. Mar. Pollut. Bull., **32**, 886 (1996).
- 43 F. Caurant y C. Amiard. Cadmium contamination in pilot whales *Globicephala melas*: Source and potential hazard to the species. Mar. Pollut. Bull., **30**, 207 (1995).
- 44 R. Law, R. Stringer, C. Allchin y B. Jones. Metals and organochlorines in Sperm Whales (*Physeter macrocephalus*) stranded around the North Sea during the 1994/1995 winter. Mar. Pollut. Bull., **32**, 72 (1996).
- 45 M. Krogh y P. Scanes. Organochlorine compounds and trace metal contaminants in fish near Sydney's ocean outfalls. Mar. Pollut. Bull., **33**, 213 (1996).
- 46 J. Meador, P. Robisch, R. Clark y D. Ernest. Elements in fish and sediments from the Pacific coast of the United States: Results from the National Benthic Surveillance Project. Mar. Pollut. Bull., **37**, 56 (1998).
- 47 N. Kress, H. Hornung y B. Herut. Concentrations of Hg, Cd, Cu, Zn, Fe, and Mn in deep sea benthic fauna from the southeastern Mediterranean Sea: A comparison study between fauna collected at a pristine area and at two waste disposal sites. Mar. Pollut. Bull., **36**, 911 (1998).
- 48 S. Mathieson y D. McLusky. Inter-species variation of mercury in skeletal muscle of five fish species from inshore waters of the Firth of Clyde, Scotland. Mar. Pollut. Bull., **30**, 283 (1995).
- 49 H. Sakai, H. Ichihashi, H. Suganuma y R. Tatsukawa. Heavy metal monitoring in sea turtles using eggs. Mar. Pollut. Bull., **30**, 347 (1995).
- 50 T. O'Connor. Mussel watch results from 1986 to 1996. Mar. Pollut. Bull., **37**, 14 (1998).
- 51 A. Cantillo. Comparison of results of mussel watch programs of the United States and France with worldwide mussel watch studies. Mar. Pollut. Bull., **36**, 712 (1998).
- 52 P. Scanes. Oyster watch: Monitoring trace metal and organochlorine concentrations in Sydney's coastal waters. Mar. Pollut. Bull., **33**, 226 (1996).

- 53 A. Bou, S. Mattar, S. Yakoob y S. Hazeem. Accumulation of lead, cadmium, copper and keckel by pearl oyster, *Pinctada radiata*, from Kuwait marine environment. Mar. Pollut. Bull., **30**, 211 (1995).
- 54 K. Daskalakis. Variability of metal concentrations in oysters tissue and implication to biomonitoring. Mar. Pollut. Bull., **32**, 794 (1996).
- 55 J. Saiz, J. Ruiz y G Frances. Heavy metal levels in intertidal sediments and biota from the Bidasoa Estuary. Mar. Pollut. Bull., **32**, 69 (1996).
- 56 I. Ahn, S. Lee , K. Kim, J. Shim y D. Kim. Baseline Heavy Metal Concentrations in the Antarctic Clam, *Laternula elliptica* in Maxwell Bay, King George Island, Antarctica. Mar. Pollut. Bull., **32**, 592 (1996).
- 57 K. Swaileh. Seasonal variations in the concentrations of Cu, Cd, Pb, and Zn in *Arctica islandica* L. (mollusca: Bivalvia) from Kiel Bay, Western Baltic Sea. Mar. Pollut. Bull., **32**, 631 (1996).
- 58 J. Usero, E. Gonzalez y I. Gracia. Trace metals in th bivalve mollusc *Chamelea gallina* from the Atlantic Coast of southern SpainMar. Pollut. Bull., **32**, 305 (1996).
- 59 D. Haynes , J. Leeder, P. Rayment. Temporal and Spatial Variation in Heavy Metal Concentrations in the Bivalve *Donax deltoides* from the Ninety Mile Beach, Victoria, Australia. Mar. Pollut. Bull., **30**, 419 (1995).
- 60 K. Julshamn y O. Grahl. Distribution of trace elements from industrial discharges in the Hardangerfjord, Norway: A multivariate data analysis of Saithe, Flounder and Blue mussel as sentinel organisms. Mar. Pollut. Bull., **32**, 564 (1996).
- 61 F. Riget y P Johansen, G. Asmund. Influence of lenght on element concentrations in blue mussels (*Mytilus edulis*). Mar. Pollut. Bull., **32**, 745 (1996).
- 62 A. Tkalin, T. Lishavskaya y V. Shulkin. Radionuclides and trace metals in mussels and bottom sediments around Vladivostok, Russia. Mar. Pollut. Bull., **36**, 551 (1998).

- 63 M. Astorga, E. Peña, O. Lecaros y F. García. Heavy metals in *Mytilus chilensis* from the Strait of Magallanes (Chile). Mar. Pollut. Bull., **36**, 542 (1998).
- 64 D. Wells, J. Chiffolleau y J. Klungsoyr. QUASIMEME: a preliminary study on the effects of sample handling on the measurements of trace metals and organochlorine residues in mussels. Mar. Pollut. Bull., **35**, 109 (1997).
- 65 B. Pedersen, W. Cofino y I. Davies. The 1993-1995 QUASIMEME Laboratory performance study: Trace metals in sediments and biota. Mar. Pollut. Bull., **35**, 42 (1997)
- 66 U. Seeliger y P. Edwards. Correlation coefficients and concentration factors of copper and lead in seawater and benthic algae. Mar. Pollut. Bull., **8**, 16 (1977).
- 67 B. Barnett y C. Ashcroft. Heavy metals in *Fucus vesiculosus* in the Humber estuary. Environ. Pollut. (series B), **9**, 193 (1985).
- 68 G. Bryan y L. Hummerstone. Indicators of heavy-metal contamination in the Looe estuary (Cornwall) with particular regard to silver and lead. J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **57**, 75 (1977).
- 69 R. Manly, S. Brundell, F. W. Fifield y P. J. McCabe, Trace metals concentrations in *Mytilus edulis* L. from the Laguna San Rafael, Southern Chile. Mar. Pollut. Bull. **32**, 444, 1996
- 70 L. Sbriz, M. R. Aquino, N. M. Alberto, S. W. Fowler y J. L. Sericano. Levels of chlorinated hydrocarbons and trace metals in bivalves and nearshore sediments from the Dominican Republic. Mar. Pollut. Bull., **36**, 971 (1998).
- 71 L. Favretto, L. G. Favretto, G. Marletta y M. Saitta. Principal Components Analysis: a chemometric aid for classification of polluted and unpolluted mussels. Anal. Chim. Acta, **220**, 135 (1989).
- 72 G. Bordin, J. McCourt y A. Rodríguez. Trace metals in the marine bivalve *Macoma balthica* in the Westerschelde estuary (The Netherlands). Part 1: Analysis of total copper, cadmium, zinc and iron concentrations—local and seasonal variations. Sci. Tot. Environ., **127**, 255 (1992).

- 73 M. Gordon, G. Knauer y J. Martin. *Mytilus californianus* as a bioindicator of trace metal pollution: variability and statistical considerations. *Mar. Pollut. Bull.*, **11**, 106 (1980).
- 74 F. Riget, P. Johansen y G. Asmund. Natural seasonal variation of cadmium, copper, lead, and zinc in brown seaweed (*Fucus vesiculosus*). *Mar. Pollut. Bull.*, **30**, 409 (1995).
- 75 A. Bohn. Trace metals in furoid algae and purple sea urchins near a high Arctic lead/zinc ore deposit. *Mar. Pollut. Bull.*, **10**, 325 (1979).
- 76 D. Phillips. Heavy metals in algae around the coast of Qatar. *Mar. Pollut. Bull.*, **22**, 414 (1991).
- 77 J. J. Bacallado, T. Cruz, J. Barquin y M. Carrillo: en Reservas Marinas de Canarias. Consejería de Agricultura y Pesca, Gobierno de Canarias, S/C de Tenerife, 1988 pp. 31.
- 78 J. Conde y M. Sanz, Selenium concentrations in natural and environmental waters. *Chemical reviews*, **97**, 1979 (1997)
- 79 J. M. Pérez y E. Moreno: en Invertebrados marinos de Canarias, Cabildo Insular de Gran Canaria (Ed), Las Palmas, 1991, pp 107.
- 80 L. Danielsson, B. Magnusson y S. Westerlund. An improved method for the determination of trace metals in seawater by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. *Anal. Chim. Acta*, **98**, 47 (1978).
- 81 K. Bruland, R. Franks, G. Knauer y J. Martin. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Anal. Chim. Acta*, **105**, 233 (1979).
- 82 C. Díaz. Comparison of APDC/Freon extraction in Chelex-100 ion exchange chromatography for preconcentration of heavy metals from seawater. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **64**, 163 (1996).
- 83 J. R. Moody. NBS clean laboratories for trace element analysis. *Anal. Chem.*, **54**, 1358 (1982).

- 84 K. Kokovides, M. Loizidou, K. Haralambous y T. Moropoulou. Environmental study of the marinas. Part I. A study on the pollution in the marinas area. *Environ. Tech.*, **13**, 239 (1992).
- 85 J. McManus y D. Prandle. Determination of source concentrations of dissolved and particulate trace metals in the southern North Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 504 (1996).
- 86 J. Jong, J. den Das, U. Bathman, M. Stoll, G. Kattner, R. Nolting y H. de Baar. Dissolved iron at subnanomolar levels in the Southern Ocean as determined by ship-board analysis. *Anal. Chim. Acta*, **337**, 113 (1998).
- 87 E. Achterberg y C. van der Berg. Automated monitoring of Ni, Cu and Zn in the Irish Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 471 (1996).
- 88 K. Bruland. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. *Earth Planet Sci. Letters*, **47**, 176 (1980).
- 89 R. Moore y J. Burton. Concentrations of dissolved Copper in the Eastern Atlantic Ocean 23°N a 47°N. *Nature*, **264**, 241 (1976).
- 90 M. Dassenakis, M. Kloukiniotou y A. Pavlidou. The influence of long existing pollution on trace metal levels in a small tidal Mediterranean Bay. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 275 (1996).
- 91 C. Díaz, L. Galindo, F. García, M. Larrechi y F. Rius. Metals in coastal waters of Santa Cruz de Tenerife, Canary Islands. *Mar. Pollut. Bull.*, **21**, 91 (1990).
- 92 C. McLeod, A. Otsuki, L. Okamoto y K. Fuwa. Simultaneous determination of trace metals in sea water using dithiocarbamate pre-concentration and inductively coupled plasma emission spectrometry. *Analyst*, **106**, 419 (1981).
- 93 S. Pai y T. Fang. A low contamination Chelex-100 technique for shipboard pre-concentration of heavy metals in seawater. *Mar. Chem.*, **29**, 295 (1990).
- 94 C. Pohl, U. Hennings, I. Petersohn y H. Siegel. Trace metal budget, transport modification and sink in the transition area between the Oder and Peene Rivers and the southern Pomeranian Bight. *Mar. Pollut. Bull.*, **36**, 598 (1998).

- 95 E. Mentasi, V. Porta, O. Abollino y C Sarzanini: en Progetto Antartida, Impatto Ambientale. Aula Marconi, Roma, 1990, pp. 31.
- 96 G. Saini, C. Baiocchi, D. Giacosa.: en Progetto Antartida, Impatto Ambientale. Aula Marconi, Roma, 1990, pp 27.
- 97 N. Morley, P. Statham y J. Burton. Dissolved trace metals in the southwestern Indian Ocean. *Deep Sea Res.*, **40**, 1043 (1993).
- 98 J. Burton, M. Althaus, G. Millward, A. Morris, J. Statham, A. Tappin y A. Turner. Processes influencing the fate of trace metals in the North Sea. *Phil. Trans. R. Soc. London*, **343**, 557 (1993).
- 99 D. R. Turner, M. Withfield y A. G. Dickson. Water-rock partition coefficients and the composition of natural water.- a reassessment. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **41**, 1139 (1981).
- 100 J. D. Kudenov: en *Common Intertidal Invertebrates of the Gulf of California*. R.C. Brusca (Ed), University of California, Tucson, 1980, pp 77.
- 101 G. W. Bryan: en *Effects of Pollutants on Aquatic Organisms*, A. P. Lockwood (Ed), Cambridge Univ., 1976, pp 7.
- 102 G. W. Bryan y L. G. Hummerstone. Adaptation of the polichaete *Nereis diversicolor* to estuarine sediments containing high concentrations of zinc and cadmium. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, **53**, 839 (1973).
- 103 G. W. Bryan y L. G. Hummerstone. Adaptation of the polichaete *Nereis diversicolor* to manganese in estuarine sediments. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, **53**, 859 (1973).
- 104 R. C. Fletcher. The regulation of calcium and magnesium in the brackish water polichaete *Nereis diversicolor*. *J. Exp. Biol.*, **53**, 425 (1970).
- 105 G. W. Bryan y P. E. Gibbs. Metals in nereid polychaetes: The contribution of metals in the jaws to the total body burden. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **60**, 641 (1980).
- 106 W. C. Renfro, S. W. Fowler, M. Heyraud y J. La Rosa. Relative importance of food and water pathways in the bioacumulation of zinc. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **32**, 1339 (1975).

- 107 T. Ueda, R. Nakamura y Y. Suzuki. Comparison of ¹¹⁵Cd accumulation from sediments and sea water by polychaete worms. Bull. Jap. Soc. Scient. Fish., **42**, 299 (1976).
- 108 G. W. Bryan y L. G. Hummerstone. Adaptation of the polychaete *Nereis diversicolor* to estuarine sediments containing high concentrations of heavy metals. I. General observations and adaption to copper. J. Mar. Biol. Ass. U. K., **51**, 845 (1971).
- 109 S. Ray, D. McLeese y D. Pezzack. Accumulation of cadmium by *Nereis virens*. Archs. Environ. Contam. Toxicol., **9**, 1 (1980).
- 110 Dossier '96,'97'98 y '99. Área de Desarrollo Económico, Cabildo Insular de Tenerife (Ed), Santa cruz de Tenerife 1997, 1998, 1999, 2000.
- 111 S. N. Luoma y W. G. Bryan. A statistical assesment of environmental factors controlling the concentrations of heavy metals in the burrowing bivalve *Scrobicularia plana* and the polychaete *Nereis diversicolor*. Estuar. Coast. Shelf Sci., **15**, 95 (1982).
- 112 J. Andrade, C. Martins, L. Charzeddine y G. Martinez. Metales pesados en el poliqueto tubícola *Americanuphis magna* (Andrews,1891)(Annelida:Polichaeta). Saber, **9**, 12 (1997).
- 113 N. Méndez y F. Paez-Osuna. Trace metals in two populations of the fireworm *Eurythoe complanata* from Mazatlan Bay: effect of body size on concentrations. Environ. Pollut., **102**, 279 (1998).
- 114 E. Carrar, X. Puente y R. Carballeira. Background heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (norwest Spain) as determined by modal analysis. Sci. Tot. Environ., **172**, 7 (1995).
- 115 P. E. Gibbs y G. W. Bryan. Copper - the mayor metal component of glycerid polychaete jaws. J. Mar. Biol. Ass. U.K., **60**, 205 (1980).
- 116 P. Szefer, K. Szefer, J. Pempkowiak, B. Skwarzec, R. Bojanowski y E. Holm. Distribution and coassociations of selected metals in seals of the Antarctic. Environ. Pollut., **83**, 341 (1994).

-
- 117 A. Z. Manson y K. Simkiss. Interaction between metals and their distribution in tissues of *Littorina littorea* (L) collected from clean and polluted sites. J. Mar. Biol. Ass. U. K., **63**, 661 (1983).
- 118 C. Díaz. Estudio de la contaminación costera por algunos metales pesados del litoral de S/C de Tenerife. Tesis Doctoral. Universidad de la Laguna, 1987.

Anexo I
Metales pesados en agua de mar

Concentraciones de metales pesados en agua de mar.

Muestra	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
Unidades	ng.l ⁻¹	ng.l ⁻¹	ng.l ⁻¹	ng.l ⁻¹	µg.l ⁻¹	ng.l ⁻¹	Ng.l ⁻¹	ng.l ⁻¹	µg.l ⁻¹	ng.l ⁻¹
A0301	2.87	1.80	461	40.8	20.7	2.15	0.51	16.8	12.3	251
A0302	3.17	2.32	160	66.9	23.5	2.10	1.86	20.6	73.21	199
A0303	1.25	0.21	234	72.7	5.27	0.57	0.22	4.6	5.49	42.4
A0304	1.45	2.12	121	44.9	21.8	0.72	0.66	44.8	9.33	79.0
A0305	2.16	1.49	113	37.0	16.8	0.91	0.56	23.2	11.7	156
A0401	0.72	1.55	57.9	15.3	10.5	0.47	0.22	31.0	4.23	139
A0402	1.39	0.83	36.8	31.1	12.77	0.56	0.22	36.0	4.50	49.4
A0403	0.40	1.12	27.1	12.5	3.93	0.53	0.33	45.6	4.08	46.3
A0404	0.53	1.91	22.1	10.2	17.40	0.46	0.16	31.0	2.51	33.1
A0405	0.37	0.82	23.8	4.5	2.33	0.30	0.17	25.8	2.23	35.4
A0501	0.91	1.69	21.2	12.4	4.55	0.63	0.70	17.2	3.36	72.9
A0502	0.47	0.28	12.9	7.7	5.33	0.34	0.24	28.0	1.40	23.6
A0503	0.65	0.33	14.1	5.5	7.32	0.33	0.24	11.2	1.25	21.6
A0504	0.40	0.31	19.1	8.7	2.64	0.31	0.18	8.1	1.26	11.7
A0505	2.08	0.48	16.0	6.4	2.18	0.27	0.38	13.5	0.98	22.6
A0601	0.89	0.17	15.8	5.1	5.39	0.71	0.45	18.3	4.29	45.9
A0602	0.50	0.42	10.9	7.3	4.28	0.40	0.52	9.1	1.90	23.6
A0603	13.0	0.48	35.6	32.1	56.9	0.94	0.47	26.0	8.62	305
A0604	4.80	0.51	17.9	8.2	6.10	1.02	0.30	17.4	5.46	1250
A0605	8.86	nd	40.4	11.4	2.14	0.53	0.31	0.3	7.51	1186
A0701	1.17	0.40	69.0	18.2	4.43	0.40	0.27	10.0	3.83	40.3
A0702	0.66	nd	52.6	19.7	4.50	0.64	0.50	9.4	3.79	26.1
A0703	1.02	0.11	35.4	13.8	3.44	0.50	0.27	11.4	3.57	168
A0704	1.09	0.52	37.6	12.4	3.89	0.32	1.38	2.1	3.39	94.4

Muestra	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
A0705	4.64	0.29	19.5	15.3	5.82	0.90	0.42	5.6	14.9	340
A0801	19.3	0.27	31.8	20.4	3.16	0.64	0.45	0.0	8.93	53.3
A0901	9.75	0.37	15.2	11.3	4.09	0.64	0.77	8.8	5.50	57.0
A0902	3.00	0.27	65.6	11.9	3.40	0.53	0.44	11.1	4.74	73.1
A0903	1.62	0.34	30.3	13.6	4.46	0.39	0.47	10.9	5.42	209
A0904	1.21	0.27	22.1	6.1	4.59	0.34	0.33	0.5	5.19	269
A0905	0.98	0.55	15.4	7.2	2.79	0.42	0.41	2.3	4.06	38.3
A1001	0.98	0.22	24.5	19.3	3.36	0.45	0.27	0.0	8.54	529
A1002	2.01	0.53	11.1	4.2	2.79	0.41	0.24	0.0	16.3	72.0
A1003	1.01	0.64	12.5	7.7	2.18	0.23	0.21	0.0	2.29	38.5
A1004	2.25	0.38	15.7	11.0	2.85	0.36	0.25	9.0	3.99	49.6
A1005	0.87	0.42	22.6	11.5	3.41	0.38	0.24	28.1	4.60	109
A1101	3.99	0.11	102	6.5	3.92	0.51	0.62	4.9	11.6	429
A1102	8.08	0.44	16.2	5.7	4.19	0.46	2.37	34.7	77.1	1035
A1103	2.21	0.52	29.8	5.8	7.88	0.59	0.86	11.8	12.1	251
A1104	2.07	0.60	10.2	4.3	2.90	0.83	0.21	28.5	1.81	89.9
A1105	3.93	0.13	46.6	10.2	2.74	0.72	0.35	1.4	4.45	219
A1201	1.85	0.03	12.4	5.2	2.07	0.87	0.45	14.6	7.70	191
A1202	2.07	0.39	14.1	12.3	11.1	0.64	0.52	16.1	29.4	313
A1203	1.37	0.35	8.8	6.3	6.19	0.42	0.41	26.7	5.10	76.0
A1205	0.61	0.40	8.6	7.4	3.48	0.28	0.19	0.0	2.16	78.3
A1301	2.87	0.17	6.5	9.9	4.37	0.41	0.30	9.0	2.21	86.1
A1302	0.39	0.54	8.3	8.6	2.58	0.25	0.20	0.0	0.95	31.6
A1303	0.47	0.09	4.8	5.4	2.14	0.15	0.19	0.0	0.61	20.8
A1304	0.67	0.20	7.1	6.4	1.57	0.12	0.15	7.6	0.00	21.8
A1305	0.40	0.19	6.7	5.9	1.91	0.12	0.17	5.7	0.64	19.3
A1401	0.66	0.15	7.5	3.7	2.26	0.37	0.53	3.5	2.65	34.2

Muestra	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
A1402	0.28	0.08	10.0	6.0	1.96	0.22	0.25	0.0	6.70	133
A1403	1.68	0.26	9.3	3.7	1.70	0.15	0.12	0.4	1.00	112
A1404	0.61	0.19	8.1	4.6	2.35	0.22	0.26	6.3	1.60	70.6
A1405	1.87	0.32	15.4	9.5	2.10	0.24	0.20	7.4	10.0	80.8
A1501	0.86	0.43	9.6	0.8	2.90	0.30	0.53	3.0	7.26	370
A1502	1.16	0.47	14.4	8.6	2.20	0.32	0.31	3.7	30.54	1002
A1503	0.41	0.48	58.1	42.1	15.4	0.27	0.28	0.0	87.0	239
A1504	0.65	0.21	34.0	24.5	3.37	0.34	0.14	9.9	21.6	2120
A1505	0.66	0.44	9.4	16.5	4.00	0.81	0.26	6.5	19.3	2385
A1601	1.42	0.41	16.0	15.3	2.44	0.56	0.37	2.4	9.94	91.4
A1602	0.50	0.09	15.8	8.7	1.56	0.31	0.24	1.2	5.48	73.4
A1603	0.54	0.30	9.0	4.0	3.14	0.38	0.26	9.6	19.5	138
A1604	0.80	0.21	8.7	5.3	2.60	0.47	0.32	7.0	4.92	147
A1605	0.49	0.40	11.4	5.5	2.54	0.40	0.17	2.3	12.9	299
A1701	1.86	0.38	9.9	7.3	3.04	0.56	0.25	7.2	2.75	24.8
A1702	1.49	0.46	20.3	15.7	4.26	0.43	0.18	1.8	1.52	284
A1703	0.52	0.09	22.1	4.3	4.79	0.51	0.15	5.4	20.9	454
A1704	0.59	2.26	9.8	4.8	2.42	2.27	0.19	10.8	5.31	507
A1705	0.47	nd	10.7	8.3	2.56	0.38	0.25	11.9	12.5	244
A1801	0.34	nd	17.5	9.6	3.16	0.45	0.36	12.9	6.58	199
A1802	0.47	0.31	10.3	11.4	2.22	0.52	0.17	27.3	1.63	168
A1803	0.48	0.41	28.1	0.6	2.28	0.45	0.36	8.9	1.60	61.1
A1804	0.60	0.20	11.4	12.9	2.35	0.40	0.20	15.5	1.59	22.6
A1805	0.39	0.37	10.3	10.5	1.94	0.46	0.28	11.1	1.18	22.5
A1901	0.37	1.42	28.5	4.5	3.22	0.38	0.21	14.5	1.78	295
A1902	0.44	0.44	11.9	11.2	2.99	0.35	0.25	17.6	8.19	157
A1903	2.24	0.67	8.4	7.6	2.54	0.38	0.43	30.2	37.5	439

Muestra	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
A1904	0.58	1.80	7.5	9.4	5.83	0.30	0.34	14.5	40.3	149
A1905	0.62	2.45	11.1	6.6	3.10	0.32	0.34	13.4	90.1	236
A2001	0.26	nd	13.7	12.6	1.62	0.36	0.22	14.0	2.18	50.5
A2002	0.57	nd	10.6	17.0	1.59	0.42	0.25	10.2	88.7	217
A2003	0.54	nd	17.2	12.4	2.53	0.44	0.32	9.6	21.2	86.7
A2004	0.80	0.57	11.4	5.1	3.19	0.38	0.19	11.3	54.8	211
A2005	0.60	nd	19.4	9.3	2.24	0.33	0.27	9.3	25.9	487
A2101	0.62	0.43	435.9	33.2	4.91	0.54	0.35	18.9	6.03	139
A2102	0.27	0.19	466.1	11.1	2.43	0.28	0.19	13.6	1.24	49.0
A2103	0.55	0.17	484.4	5.7	2.85	0.34	0.17	2.1	2.61	84.0
A2104	0.24	0.30	10.8	4.9	3.99	0.36	0.20	2.9	1.54	119
A2105	0.23	0.37	9.4	1.5	3.19	0.26	0.19	4.5	1.87	185
A2201	0.38	0.38	79.1	11.1	2.53	0.42	0.31	9.5	3.45	69.2
A2202	0.61	0.40	4359	481	26.3	2.48	0.25	14.9	14.0	204
A2203	0.35	nd	360	28.9	2.93	0.46	0.15	5.4	1.88	328
A2204	6.74	0.46	313	9.9	3.98	0.44	0.22	13.4	1.76	229
A2205	0.45	0.23	38.4	10.9	2.18	0.37	0.24	9.5	3.55	221
A2301	0.59	nd	9.4	30.0	2.80	0.29	0.37	8.8	3.79	203
A2302	0.41	0.34	12.5	11.5	2.55	0.31	0.17	11.1	1.78	237
A2303	0.82	0.38	10.3	5.1	3.27	0.28	0.09	11.6	2.66	232
A2304	0.23	0.30	10.5	5.0	2.25	0.26	0.09	0.0	1.58	236
A2305	0.34	0.30	7.2	3.0	3.09	0.20	0.11	11.1	0.81	206
A2401	0.38	0.31	9.2	35.4	3.92	0.41	0.43	13.2	2.26	30.9
A2402	4.59	0.31	4.8	4.4	5.16	0.35	0.56	22.3	132	1337
A2403	0.39	0.43	4.5	3.1	6.58	0.31	0.14	8.7	195.8	1952
A2404	1.71	0.37	9.5	17.0	4.10	0.39	0.27	21.5	261	2586
A2405	0.59	0.43	6.8	17.3	3.81	0.40	0.22	20.2	56.6	160

Muestra	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
A2501	0.47	0.32	2.4	1.5	2.75	0.50	0.25	13.3	12.8	91.6
A2502	n.d.	0.13	4.6	3.5	4.59	0.38	0.15	13.6	6.58	114
A2503	0.33	0.15	15.9	17.8	6.54	0.31	0.32	6.7	3.09	142
A2504	1.58	0.29	10.6	9.7	4.09	0.31	0.09	7.3	1.80	532
A2505	0.67	0.29	3.6	1.5	3.88	0.57	0.40	6.0	28.0	190

n.d. No detectado.

Anexo II
Metales en Eurythoe complanata

Contenidos metálicos en *Eurythoe complanata*.

Muestra	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
Unidades	mg	mg	mg	mg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg
H0101	3,87	2,69	2,85	6,93	57,3	0,17	0,65	0,37	2,64	80,8	n.d.	1,92	1,23	0,021	37,5	0,52
H0102	9,07	3,06	4,35	7,64	65,3	0,45	0,98	0,35	3,24	95,5	0,34	0,76	1,50	0,030	42,5	0,34
H0103	3,93	1,97	2,10	4,74	40,0	0,08	0,80	0,39	3,03	91,5	0,15	0,79	0,59	0,008	30,0	0,39
H0104	7,88	3,49	4,40	9,83	87,3	0,07	1,66	1,03	6,00	327	0,33	1,26	2,79	0,039	50,0	0,72
H0105	3,66	1,67	1,90	4,79	38,0	n.d.	0,36	0,41	2,11	89,8	0,18	0,78	0,62	0,016	32,5	0,26
H0106	8,58	3,75	4,20	7,73	65,3	1,38	0,80	0,46	2,75	143	0,16	0,76	3,36	0,028	47,5	0,16
H0107	0,75	0,28	0,70	0,89	7,0	0,02	0,09	0,47	0,40	35,3	0,05	0,85	0,22	0,051	12,5	0,05
H0108	3,14	1,28	1,65	4,29	22,5	0,09	0,35	0,51	2,75	105	0,13	0,53	0,46	0,016	27,5	0,28
H0109	4,07	1,59	1,80	4,35	37,5	0,06	0,94	0,69	3,06	139	0,19	0,37	0,35	0,034	37,5	0,33
H0110	10,2	3,98	5,35	11,5	101	0,21	1,28	0,59	5,00	168	0,24	1,23	1,39	0,019	50,0	0,67
H0111	1,68	0,78	0,85	1,65	14,5	0,34	0,13	0,48	1,15	30,3	0,06	0,72	0,30	0,070	25,0	0,21
H0112	2,86	1,68	1,70	4,44	41,5	0,07	0,71	0,72	2,89	107	0,15	0,71	0,95	0,028	32,5	0,36
H0301	6,85	2,75	3,95	7,60	58,5	0,25	0,52	0,32	4,25	127	0,06	1,19	1,30	0,041	37,5	0,42
H0302	13,3	5,25	7,35	13,0	48,0	0,26	0,94	0,54	6,50	341	0,16	1,63	1,53	0,069	50,0	0,35
H0303	10,1	4,25	5,55	12,8	89,8	0,29	1,68	1,03	10,25	341	0,14	1,58	1,74	0,056	40,0	0,49
H0304	6,94	2,65	10,9	26,1	210	0,52	4,10	0,98	17,75	1268	0,20	2,06	1,19	0,069	55,0	0,78
H0305	14,3	6,65	8,25	15,9	136	0,42	1,18	1,50	8,00	310	0,40	1,83	2,54	0,114	75,0	0,93
H0306	9,76	3,65	5,05	10,7	74,0	0,50	0,77	3,10	5,00	201	0,26	1,79	0,89	0,036	45,0	0,47
H0307	10,6	4,35	5,55	13,0	102	0,72	1,73	0,90	10,5	724	0,37	1,18	1,64	0,044	50,0	0,53
H0308	10,0	3,85	4,80	12,7	103	0,33	1,10	0,95	5,50	219	0,07	0,74	1,38	0,073	32,3	0,61
H0309	13,9	6,35	8,35	15,3	141	0,52	2,19	2,47	14,7	949	0,40	1,43	2,47	0,076	63,3	0,63

MUESTRA	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H0310	6,56	2,80	3,00	5,78	62,8	0,16	0,32	0,70	3,00	107	0,26	0,29	0,72	0,031	27,3	0,42
H0311	11,6	4,45	4,35	10,8	116	0,35	0,72	0,51	4,50	208	0,32	2,03	0,90	0,029	44,0	0,51
H0312	8,40	3,15	4,90	8,85	64,5	0,65	2,57	1,15	15,2	633	0,56	1,25	1,02	0,041	29,8	0,42
H0401	6,17	1,15	3,45	5,35	43,5	0,24	0,70	0,07	1,60	82,3	0,05	0,66	0,41	0,014	24,5	0,36
H0402	13,5	4,60	6,95	15,2	132	0,21	1,93	0,13	5,25	144	0,40	1,47	3,80	0,123	84,0	0,20
H0403	6,55	1,60	3,65	6,73	58,3	0,13	0,57	0,08	0,83	71,0	0,05	0,45	3,82	0,016	40,3	0,13
H0404	6,75	1,50	3,55	6,25	61,8	0,06	0,33	0,17	1,12	89,5	0,07	0,16	0,52	0,023	28,5	0,13
H0405	5,52	0,90	2,85	5,00	46,5	0,24	0,60	0,00	0,98	51,8	0,09	0,20	0,36	0,024	22,8	0,27
H0406	2,50	0,65	1,35	3,83	36,0	0,08	0,02	0,14	1,32	11,8	0,02	0,63	0,19	0,019	21,3	0,02
H0407	8,78	2,30	3,90	9,00	85,8	0,69	0,39	0,35	3,19	111	0,15	0,51	4,07	0,045	52,0	0,08
H0408	11,0	2,10	5,10	11,7	119	0,17	0,76	0,29	3,50	173	0,21	1,20	0,99	0,027	45,5	0,14
H0409	9,42	2,00	4,80	11,1	90,5	0,25	0,73	0,33	4,50	122	0,28	1,08	1,13	0,032	44,0	0,10
H0410	3,24	0,80	1,65	3,53	29,5	0,08	0,07	0,06	0,82	27,5	0,01	0,26	0,22	0,010	18,0	0,15
H0411	6,73	1,65	3,30	6,20	50,8	0,02	0,15	0,11	2,20	43,5	0,05	0,74	0,55	0,018	24,5	0,40
H0501	13,8	2,67	6,10	11,6	105	0,62	5,35	0,60	6,50	348	0,16	1,64	1,78	0,053	52,3	0,58
H0502	7,07	1,10	3,40	3,92	43,3	0,28	1,92	0,01	7,85	40,0	0,05	0,29	0,08	0,018	16,3	0,28
H0503	6,52	1,05	3,45	3,42	40,0	0,31	2,40	0,08	0,11	62,5	0,07	0,05	0,18	0,014	62,5	0,26
H0504	7,43	1,14	4,60	3,90	46,3	0,27	3,88	0,04	0,93	43,0	0,06	0,10	0,21	0,055	12,8	0,28
H0505	8,43	1,47	4,30	6,65	76,5	0,15	1,25	0,13	1,88	49,8	0,10	0,92	0,64	0,040	49,8	0,34
H0506	8,66	1,46	4,70	7,14	83,3	0,07	1,25	0,12	0,46	59,0	0,01	0,77	0,23	0,009	59,0	0,38
H0507	5,43	0,98	2,55	3,36	33,3	0,13	1,08	0,09	1,22	57,3	0,03	0,19	0,07	0,005	57,3	0,30
H0508	6,11	0,95	3,30	4,94	49,3	0,16	1,67	0,07	0,82	35,5	0,03	0,00	0,36	0,007	35,5	0,31
H0509	9,12	1,43	5,30	3,59	51,8	0,26	2,65	0,22	0,99	75,8	0,10	0,10	0,55	0,011	75,8	0,38
H0510	5,41	1,17	3,30	4,89	47,5	0,20	1,63	0,42	5,50	312	0,11	0,50	0,50	0,176	312	0,37

MUESTRA	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H0511	19,6	5,04	9,20	10,6	111	0,20	1,67	0,45	2,75	190	0,15	0,34	1,05	0,019	190	0,43
H0601	5,30	1,65	2,85	9,59	60,3	0,15	4,28	0,11	3,00	89,8	0,09	0,34	0,14	0,003	20,8	0,40
H0602	14,9	4,88	6,70	20,69	151	0,20	5,40	0,42	9,25	391	0,32	1,80	3,27	0,036	67,5	0,61
H0603	3,79	1,25	2,00	7,28	58,0	0,08	0,71	0,10	2,34	59,0	0,08	0,79	0,28	0,021	19,5	0,29
H0604	1,89	0,50	1,15	3,51	30,0	0,06	0,20	0,01	0,54	17,3	0,01	n.d.	n.d.	0,001	7,0	0,19
H0605	4,81	1,67	2,95	4,49	61,8	0,19	2,56	0,16	3,09	140	0,10	0,72	0,91	0,007	31,8	0,36
H0606	2,31	0,81	1,25	4,02	23,0	0,24	1,70	0,17	1,58	66,8	0,04	0,46	0,30	0,002	19,0	0,32
H0607	3,51	1,34	2,15	6,30	48,3	0,08	0,56	n.d.	1,53	53,3	0,10	0,46	0,66	0,007	27,3	0,30
H0608	3,68	1,23	1,85	4,38	36,8	0,14	2,10	0,58	2,34	106	0,03	0,43	0,96	0,014	16,8	0,30
H0609	1,02	0,27	0,90	1,71	15,8	0,06	0,31	0,06	0,54	15,5	0,03	n.d.	n.d.	0,003	5,3	0,18
H0610	9,60	3,27	4,45	12,3	96,8	0,13	5,58	0,35	4,75	122	0,06	0,77	1,84	0,027	51,5	0,67
H0611	5,33	2,04	2,85	4,08	67,3	0,31	3,55	0,11	2,75	59,3	0,01	0,38	2,26	0,022	36,8	0,50
H0701	6,12	0,51	1,91	3,66	41,8	0,99	n.d.	0,06	1,03	17,0	0,06	0,10	0,32	0,029	17,0	0,37
H0702	1,24	0,21	0,35	1,31	13,3	1,07	0,05	0,05	0,76	22,3	0,05	0,09	0,11	0,015	6,3	0,09
H0703	11,9	1,03	4,29	6,3	63,8	3,14	0,08	0,12	1,48	46,3	0,07	0,20	0,37	0,027	23,5	0,19
H0704	6,16	2,39	2,45	10,7	67,3	2,78	0,10	0,48	8,50	288	0,34	0,69	1,09	0,016	37,0	0,22
H0705	10,2	1,54	2,93	6,14	49,3	1,34	0,13	0,16	2,20	42,8	0,08	0,27	0,61	0,034	24,0	0,17
H0706	0,95	0,22	0,27	1,34	12,5	1,05	0,15	0,07	0,71	24,0	0,02	0,06	0,09	0,029	4,5	0,07
H0707	3,21	1,02	1,50	6,51	62,8	0,73	0,18	0,19	3,50	79,8	0,12	0,39	0,61	0,035	18,5	0,20
H0708	2,19	0,70	0,61	3,06	26,8	0,34	0,20	0,10	1,17	36,0	0,06	0,33	0,22	0,009	12,3	0,11
H0709	2,86	0,57	0,81	2,34	19,8	1,31	0,23	0,07	1,25	61,3	0,09	0,22	0,20	0,011	12,3	0,14
H0710	1,18	0,36	0,38	1,89	18,5	1,55	0,25	0,05	0,65	11,3	0,02	0,07	0,09	0,014	6,3	0,10
H0711	4,25	1,38	1,45	5,85	45,8	0,47	0,28	0,14	3,00	60,0	0,11	0,32	0,44	0,023	27,8	0,29
H0801	3,44	1,00	1,95	2,63	25,8	0,13	0,56	0,19	1,56	116	0,05	0,34	0,36	0,004	15,0	0,10

MUESTRA	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H0802	3,86	0,95	1,65	1,90	21,8	0,04	0,17	0,05	0,61	25,5	0,10	0,19	0,52	0,007	14,8	0,13
H0803	12,9	3,50	5,45	9,88	94,0	0,30	0,89	0,20	3,50	144	0,17	1,29	1,76	0,027	41,5	0,31
H0804	4,84	1,35	2,45	3,95	39,5	0,11	0,34	0,06	0,78	37,5	0,10	0,63	0,33	0,031	21,8	0,18
H0805	11,9	2,20	4,95	7,05	69,0	0,10	0,52	0,29	1,56	63,0	0,10	0,82	0,39	0,031	33,8	0,24
H0806	2,93	0,65	1,40	2,03	17,0	0,09	0,23	0,26	0,80	48,8	0,05	0,50	0,06	0,010	13,5	0,04
H0807	8,66	2,10	4,00	6,40	61,8	0,14	0,58	0,30	2,50	94,0	0,09	0,35	0,39	0,008	23,8	0,16
H0808	4,42	1,00	2,10	2,80	28,8	0,09	0,23	0,10	0,76	47,5	0,09	0,43	0,30	0,013	16,0	0,09
H0809	9,04	1,90	3,70	4,75	49,8	0,15	0,68	0,33	2,50	110	0,15	0,39	0,61	0,009	26,5	0,13
H0810	2,26	0,45	1,10	1,50	15,8	0,25	0,14	n.d.	0,36	20,8	0,02	0,05	0,14	0,009	11,5	0,10
H0811	17,3	4,00	7,65	10,6	100	0,36	1,75	0,31	6,00	320	0,15	1,26	0,69	0,034	51,3	0,27
H0901	9,07	5,51	6,80	12,6	90,0	0,36	2,59	0,56	9,25	353	0,43	1,41	0,77	0,015	68,8	0,72
H0902	7,41	4,94	4,75	6,59	79,3	0,29	1,18	0,68	4,75	220	0,23	0,83	1,18	0,089	59,3	0,35
H0903	8,08	5,12	4,95	8,16	89,8	5,93	1,01	0,44	5,75	218	0,15	0,47	0,80	0,016	44,8	0,37
H0904	5,64	4,05	4,45	8,82	72,5	0,37	1,11	1,41	6,25	296	0,18	0,22	0,58	0,016	43,3	0,24
H0905	6,39	4,49	3,80	7,52	73,8	0,40	1,37	0,24	5,75	248	0,16	0,47	0,74	0,022	38,3	0,29
H0906	4,10	2,84	3,35	5,58	54,3	0,37	1,52	0,42	5,50	285	0,15	0,58	0,33	0,033	40,0	0,21
H0907	5,15	3,32	3,80	6,50	47,0	0,38	1,38	0,37	6,25	317	0,12	0,22	0,39	0,023	50,3	0,19
H0908	4,21	3,26	2,80	5,15	48,5	0,26	1,42	0,44	4,00	226	0,12	0,18	0,50	0,028	31,5	0,25
H0909	8,57	5,22	6,45	9,45	104	0,30	3,75	8,08	20,2	1512	0,33	0,80	0,96	0,021	53,8	0,29
H0910	6,96	5,12	5,70	7,95	83,0	0,54	2,92	0,77	18,2	1084	0,61	1,81	1,13	0,033	54,5	0,26
H0911	6,29	4,32	4,90	8,18	67,0	0,33	3,70	2,08	16,2	695	0,54	0,47	1,27	0,042	55,0	0,28
H1001	0,94	0,50	0,85	1,46	10,0	0,11	0,02	0,10	0,69	40,3	0,03	0,60	0,19	0,056	11,3	0,04
H1002	0,83	0,43	0,90	1,82	14,0	0,12	0,34	0,18	1,26	71,8	0,01	0,80	0,19	0,046	9,5	0,03
H1003	4,36	2,26	2,60	5,97	35,5	0,48	0,78	0,19	2,03	94,8	0,20	5,42	0,47	0,026	34,0	0,19

MUESTRA	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H1004	6,72	3,47	3,40	7,38	45,3	0,68	1,33	1,28	4,25	156	0,24	6,42	0,61	0,015	33,5	0,22
H1005	6,51	3,56	2,95	8,04	55,3	0,12	0,91	0,17	3,00	85,0	0,24	8,83	1,43	0,087	52,5	0,33
H1006	7,07	4,05	4,00	9,14	57,0	0,47	1,14	0,94	7,13	318	0,37	6,02	1,29	0,126	45,3	0,35
H1007	6,27	3,28	3,70	10,0	61,8	0,32	1,53	0,42	7,82	320	0,21	9,84	0,80	0,004	43,0	0,27
H1009	3,72	1,84	2,25	6,18	38,3	0,41	0,80	0,21	3,55	108	0,19	4,62	0,85	0,076	32,0	0,33
H1010	3,62	1,84	1,80	4,16	28,3	0,61	0,62	0,23	1,56	69,3	0,16	2,81	0,63	0,060	31,0	0,23
H1012	1,52	0,69	0,95	2,03	16,8	0,29	0,50	0,12	0,78	39,2	0,08	1,20	0,19	0,067	15,3	0,05
H1201	4,18	1,23	1,38	6,60	42,8	0,70	0,44	0,30	3,00	72,3	0,14	0,18	0,23	0,006	28,3	0,21
H1202	1,99	0,66	1,10	3,17	14,3	0,69	0,34	0,20	1,77	63,5	0,08	1,47	0,18	0,037	14,8	0,24
H1203	2,99	0,71	1,01	3,71	31,3	0,47	0,27	0,10	2,50	49,0	0,09	0,03	0,24	0,035	16,3	0,20
H1204	1,33	0,45	0,55	1,76	12,0	0,38	0,13	0,19	0,80	17,0	0,04	n.d.	0,25	0,024	9,8	0,19
H1205	1,30	0,43	0,69	1,89	15,3	0,29	0,19	0,10	1,22	25,3	0,06	n.d.	0,28	0,025	10,3	0,21
H1206	3,00	0,98	1,35	4,67	36,3	0,26	0,37	0,20	2,75	59,3	0,12	0,22	0,54	0,082	31,5	0,76
H1207	4,82	1,38	1,54	8,66	55,3	0,52	0,87	0,18	5,50	118	0,22	0,49	0,41	0,019	36,0	0,36
H1208	1,49	0,46	0,58	2,52	17,0	1,44	0,42	0,22	1,24	51,8	0,07	n.d.	0,20	0,060	10,8	0,15
H1209	2,60	0,75	1,10	3,23	29,0	0,49	0,54	0,19	3,25	85,3	0,12	0,12	0,27	0,025	19,8	0,22
H1210	8,35	2,32	6,15	20,7	132,5	0,91	3,65	0,59	16,2	474	0,47	0,55	1,10	0,066	53,8	0,51
H1211	2,80	0,99	2,04	7,11	60,8	0,54	2,43	1,04	13,2	529	0,40	0,24	0,53	0,070	18,0	0,25
H1301	3,71	1,46	1,43	5,55	45,5	0,19	0,28	0,05	1,74	42,3	0,10	0,14	0,39	0,022	22,3	0,20
H1302	1,36	0,44	0,35	1,85	22,5	0,10	0,07	0,01	0,54	17,8	0,01	n.d.	0,08	0,011	5,5	0,09
H1303	3,72	1,44	1,69	6,63	56,5	0,37	0,39	0,21	3,75	71,5	0,17	0,30	0,73	0,049	25,0	0,28
H1304	1,04	0,37	0,43	1,56	11,3	0,23	0,17	0,07	0,94	34,0	0,05	n.d.	0,16	0,017	7,5	0,11
H1305	7,66	2,47	2,87	12,6	99,5	0,38	1,24	0,76	8,50	241	0,34	0,77	1,61	0,050	43,3	0,28
H1306	1,54	0,49	0,45	1,74	13,8	0,24	0,15	0,05	0,98	23,3	0,06	0,07	0,32	0,078	9,0	0,15

MUESTRA	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H1307	2,21	0,79	1,10	5,04	49,0	0,68	0,70	0,77	4,00	141	0,17	0,24	0,40	0,052	15,8	0,32
H1308	3,52	1,30	1,71	8,49	51,5	0,39	0,43	0,11	3,25	37,8	0,14	0,28	0,67	0,072	24,0	0,40
H1309	1,15	0,31	0,55	2,67	24,5	0,23	0,13	0,07	1,33	29,8	0,08	0,05	0,23	0,015	8,8	0,20
H1310	6,06	2,72	3,03	14,1	129	0,40	0,63	0,24	5,25	130	0,32	0,71	1,13	0,073	47,3	0,41
H1311	2,12	0,75	0,88	3,72	30,3	0,22	0,15	0,28	1,44	30,5	0,10	0,15	0,59	0,021	14,3	0,17
H1401	1,17	0,15	0,37	2,04	21,0	0,17	0,23	0,09	1,02	32,0	0,03	0,09	0,12	0,010	5,3	0,09
H1402	4,17	0,62	2,85	5,67	54,8	0,97	0,40	0,10	2,75	67,3	0,10	0,24	0,27	0,011	12,3	0,13
H1403	1,03	0,12	0,39	1,95	19,8	0,09	0,28	0,28	1,12	51,3	0,05	0,12	0,11	0,010	3,5	0,24
H1404	7,11	1,06	2,57	12,1	87,8	0,83	0,55	0,25	4,75	88,8	0,11	0,40	0,53	0,014	23,3	0,18
H1405	2,45	0,33	0,80	3,36	29,0	0,27	0,26	0,07	1,02	31,5	0,04	0,16	0,22	0,030	9,8	0,16
H1406	4,62	0,70	2,83	6,81	61,8	0,79	0,00	0,17	4,00	109	0,10	0,32	0,37	0,013	16,3	0,10
H1407	3,88	1,07	1,19	4,35	40,0	0,31	0,97	0,54	4,00	106	0,12	0,32	0,49	0,017	13,8	0,23
H1408	4,64	0,62	1,62	6,53	58,0	0,54	0,29	0,11	2,16	30,0	0,07	0,24	0,40	0,045	15,3	0,25
H1409	5,78	0,72	1,69	6,02	52,8	0,99	0,67	0,39	4,25	110	0,12	0,21	0,54	0,020	17,8	0,13
H1410	0,93	0,14	0,33	1,74	18,8	0,20	0,08	0,04	0,54	6,5	0,01	0,12	0,07	0,010	4,0	0,25
H1411	2,79	0,48	2,22	2,49	28,3	0,21	0,37	0,15	0,79	36,0	0,07	0,16	0,34	0,032	12,8	0,08
H1601	0,68	0,11	0,18	0,68	7,8	0,47	0,06	0,19	0,19	5,3	0,01	0,00	0,05	0,008	2,5	0,14
H1602	5,41	0,87	1,58	6,14	53,5	0,29	0,37	0,13	1,75	42,5	0,13	0,22	0,50	0,016	27,0	0,25
H1603	9,20	1,57	2,39	5,75	47,5	0,34	0,81	0,21	2,75	55,0	0,19	0,54	1,00	0,074	26,0	0,50
H1604	5,23	0,78	1,34	3,45	30,0	0,17	0,61	0,06	0,74	25,5	0,06	0,14	0,56	0,080	11,3	0,15
H1605	6,78	1,57	1,66	5,61	47,3	0,47	0,44	0,09	2,50	55,8	0,19	0,38	1,22	0,042	27,3	0,32
H1606	3,49	0,78	0,70	2,75	27,3	0,04	0,14	0,06	0,66	32,3	0,09	0,26	0,32	0,041	18,5	0,28
H1607	2,57	1,57	0,71	3,41	32,3	0,22	0,35	0,06	1,03	29,0	0,06	0,19	0,52	0,025	24,3	0,22
H1608	5,40	1,04	1,35	4,86	41,3	0,16	0,26	0,12	1,74	60,0	0,11	0,25	0,84	0,021	18,0	0,23

MUESTRA	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H1609	2,77	0,78	0,81	3,21	39,5	0,07	0,52	0,08	2,50	56,5	0,12	0,23	0,60	0,018	20,3	0,20
H1610	2,87	0,73	0,66	1,89	21,3	0,14	0,22	0,05	0,43	23,3	0,04	0,11	0,19	0,039	9,8	0,15
H1611	8,11	3,21	1,89	6,57	65,3	0,30	0,51	0,20	2,50	85,3	n.d.	0,64	0,60	0,025	36,5	0,31
H1701	1,94	0,24	0,65	1,35	16,8	0,45	0,20	0,09	0,38	20,0	0,00	0,07	0,15	0,011	6,0	0,10
H1702	7,78	1,95	1,93	6,27	64,8	0,89	0,41	0,09	2,50	66,8	0,00	0,39	0,89	0,032	22,5	0,37
H1703	7,89	3,19	2,56	12,7	105	0,52	1,86	0,18	4,75	97,8	0,09	0,69	1,32	0,041	45,0	0,38
H1704	2,98	0,69	0,93	3,17	26,8	0,71	1,06	0,19	1,18	23,8	0,08	0,22	0,24	0,019	12,8	0,23
H1705	10,7	3,18	3,86	12,2	89,3	1,06	0,71	0,22	4,50	114	0,25	0,56	1,63	0,026	44,5	0,39
H1706	5,55	1,52	1,80	5,85	54,0	1,12	2,09	0,30	5,50	141	0,18	0,47	0,42	0,013	22,0	0,25
H1707	0,78	0,30	0,20	1,01	9,0	0,15	0,41	0,08	0,58	42,5	0,04	0,06	0,20	0,013	5,0	0,07
H1708	2,62	0,67	0,67	3,44	43,0	0,57	1,03	0,24	3,75	138	0,13	0,21	0,26	0,027	10,8	0,18
H1709	3,05	0,66	0,78	2,45	34,3	0,92	0,31	0,14	0,38	21,8	0,04	0,09	0,33	0,011	8,3	0,22
H1710	1,62	0,80	0,50	2,42	21,3	0,15	0,41	0,16	1,25	52,3	0,08	0,21	0,35	0,016	11,8	0,11
H1711	1,35	0,55	0,40	2,18	23,8	0,55	0,70	0,05	0,65	34,8	0,06	0,08	0,15	0,031	10,5	0,24
H1801	6,29	1,28	1,85	5,73	38,3	2,08	1,37	0,66	6,50	233	0,18	4,14	0,18	0,013	14,3	0,30
H1802	9,97	2,53	3,53	10,5	91,5	1,02	1,38	0,55	9,50	317	0,25	0,78	0,54	0,018	35,5	0,23
H1803	21,4	5,62	6,36	16,6	99,5	0,88	1,61	0,69	8,50	268	0,36	0,20	1,21	0,040	72,0	0,93
H1804	2,42	0,46	0,66	2,78	29,5	0,83	0,64	0,28	4,50	163	0,35	0,12	0,11	0,005	4,8	0,08
H1805	10,2	2,13	2,99	6,20	51,3	2,32	1,03	0,69	6,25	237	0,11	0,37	0,28	0,012	29,5	0,24
H1806	1,74	0,36	0,39	5,60	20,8	0,44	0,13	0,07	0,81	45,0	0,17	0,00	0,03	0,005	4,5	0,07
H1807	14,1	2,71	4,44	9,87	78,0	4,19	0,80	0,25	6,00	171	0,10	0,40	0,51	0,012	30,3	0,27
H1808	16,0	3,41	5,74	13,6	130	2,32	1,54	0,39	9,25	317	0,29	0,64	0,41	0,012	43,5	0,36
H1809	5,76	0,86	1,36	3,05	29,3	1,52	0,45	0,17	1,25	66,8	0,12	0,19	0,19	0,096	22,3	0,16
H1810	4,67	0,78	1,26	3,71	39,5	1,74	0,35	0,19	3,50	122	0,12	0,20	0,18	0,010	17,3	0,19

MUESTRA	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H1811	8,72	1,43	2,48	6,90	58,0	2,75	0,54	0,30	4,75	120	0,21	0,49	0,33	0,019	34,3	0,33
H1901	3,23	1,41	1,13	5,91	46,3	0,57	0,24	0,12	3,25	92,5	0,11	0,25	0,46	0,015	21,0	0,20
H1902	4,67	1,17	1,32	4,23	44,0	1,12	0,49	0,18	1,12	41,8	0,09	0,32	0,38	0,010	14,0	0,29
H1903	3,38	1,12	0,92	3,83	45,3	0,41	0,49	0,09	1,73	55,3	0,06	0,19	0,22	0,005	20,5	0,20
H1904	4,07	1,52	1,16	4,55	45,0	0,43	0,46	0,11	1,89	76,3	0,10	0,29	0,42	0,009	21,3	0,13
H1905	14,1	3,67	4,71	9,72	89,0	1,25	1,22	0,21	5,25	134	0,19	0,63	1,22	0,062	45,8	0,39
H1906	9,88	3,03	2,63	8,48	74,3	1,49	0,70	0,33	5,50	150	0,27	0,63	1,56	0,058	31,0	0,28
H1907	0,75	0,32	0,23	1,31	15,3	0,32	0,14	0,08	0,15	11,3	0,01	0,02	0,09	0,008	4,0	0,04
H1908	1,83	0,50	0,39	1,59	16,8	1,25	0,00	0,04	0,53	29,8	0,04	0,12	0,14	0,008	9,0	0,11
H1909	382	0,91	1,05	2,58	24,8	0,99	0,14	0,06	1,13	25,3	0,05	0,17	0,31	0,016	11,8	0,20
H1910	14,2	4,14	4,75	12,8	108	0,60	0,77	0,35	5,25	136	0,25	0,79	0,84	0,019	50,0	0,39
H1911	8,95	1,22	2,55	6,12	60,0	1,37	0,21	0,05	1,97	32,0	0,09	0,23	0,49	0,051	22,8	0,23
H2101	2,21	0,73	0,55	2,63	22,3	2,67	0,00	0,23	1,14	36,5	0,06	0,12	0,27	0,077	12,8	0,18
H2102	3,12	1,28	0,84	3,59	24,8	1,84	0,11	0,21	1,41	39,3	0,07	0,22	0,29	0,018	18,3	0,26
H2103	8,61	3,59	2,87	11,7	81,5	0,26	1,08	0,03	4,56	157	0,20	0,81	1,23	0,036	60,0	0,31
H2104	3,92	1,44	1,13	5,04	54,3	0,18	0,25	0,06	1,51	43,0	0,10	0,27	0,49	0,139	18,3	0,16
H2105	1,21	0,53	0,28	1,02	9,5	0,22	0,00	0,30	0,50	17,3	0,02	0,09	0,26	0,014	7,5	0,11
H2106	1,22	0,42	0,32	1,50	15,8	0,21	0,00	0,12	1,56	57,0	0,05	0,12	0,17	0,005	7,3	0,06
H2107	4,33	1,63	0,98	4,52	51,5	0,14	0,14	0,58	1,93	39,0	0,08	0,31	0,45	0,028	19,8	1,27
H2108	2,78	1,06	0,79	3,17	27,8	0,08	0,39	0,14	3,25	120	0,10	0,22	0,31	0,012	15,8	0,15
H2109	6,90	2,76	1,86	6,83	63,8	0,83	0,42	0,02	3,75	76,8	0,12	0,46	1,25	0,039	42,5	0,39
H2110	4,18	1,98	1,31	5,91	52,0	0,51	0,77	0,12	9,50	439	0,27	0,73	0,53	0,014	19,3	0,15
H2111	12,2	4,06	3,93	3,50	90,5	0,34	0,49	0,10	4,00	95,8	0,18	0,59	1,25	0,050	55,0	0,38
H2201	3,32	0,27	0,72	2,55	20,8	0,21	0,00	0,20	0,92	20,3	0,03	0,10	0,22	0,006	8,3	0,09

MUESTRA	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H2202	14,1	1,29	4,09	8,88	69,8	0,43	0,35	0,03	3,25	67,5	0,08	0,31	0,98	0,027	20,5	0,23
H2203	4,34	0,32	0,89	1,13	13,8	0,08	0,00	0,02	1,13	32,0	0,05	0,16	0,25	0,005	7,0	0,16
H2204	15,0	1,26	4,23	6,71	49,5	0,46	0,25	0,10	4,00	98,8	0,14	0,37	0,53	0,035	30,5	0,36
H2205	3,21	0,25	0,75	1,86	19,8	2,35	0,46	0,31	1,87	57,8	0,05	0,17	0,19	0,030	6,8	0,10
H2206	5,46	0,54	1,33	3,20	32,8	0,56	0,27	0,12	1,44	28,8	0,05	0,16	0,51	0,113	12,0	0,21
H2207	10,7	0,94	2,49	4,17	60,5	2,29	0,61	0,08	3,75	25,8	0,16	0,43	0,82	0,049	38,8	0,67
H2208	14,5	1,25	4,53	6,86	64,0	0,43	0,70	0,12	3,25	80,8	0,11	0,29	1,07	0,283	26,3	0,36
H2209	32,6	2,83	8,84	11,2	88,3	0,71	0,87	0,13	5,50	154	0,18	0,53	1,21	0,141	40,0	0,54
H2210	4,26	0,49	1,07	2,94	20,5	0,92	0,37	0,02	1,69	37,5	0,10	0,24	0,31	0,056	16,0	0,17
H2211	4,54	0,49	1,16	3,50	37,8	0,30	0,52	0,03	1,94	59,5	0,07	0,13	0,22	0,045	7,0	0,07
H2301	6,01	0,85	1,66	4,37	39,3	0,91	0,81	0,04	2,50	73,0	0,09	0,28	0,51	0,061	16,8	0,18
H2302	1,08	0,13	0,32	1,17	12,8	0,09	0,33	0,10	0,53	18,5	0,02	0,08	0,04	0,213	3,0	0,44
H2303	2,50	0,31	0,53	1,53	16,5	0,01	0,14	n.d.	0,85	16,5	0,02	0,12	0,13	0,069	5,5	0,05
H2304	1,92	0,26	0,45	1,37	15,0	2,38	0,21	0,11	0,68	15,3	0,03	0,10	0,06	0,063	4,8	0,37
H2305	11,1	1,74	4,46	9,87	81,5	0,13	0,98	0,19	5,50	97,5	0,18	0,63	0,68	0,259	41,8	0,35
H2306	1,56	0,15	0,43	1,49	17,8	1,42	0,10	0,07	0,50	6,8	0,01	0,18	0,05	0,300	4,5	0,05
H2307	7,65	0,73	2,21	5,00	50,5	0,94	0,44	0,11	1,44	48,8	0,11	0,21	0,27	0,157	23,5	0,21
H2308	0,79	0,10	0,22	0,90	8,8	0,66	0,11	0,09	0,37	12,5	0,01	0,02	0,07	0,137	3,3	0,02
H2309	5,27	0,63	1,24	3,23	37,8	0,59	0,19	0,16	1,21	23,0	0,06	0,12	0,17	0,029	11,0	0,10
H2310	16,5	2,52	6,27	12,9	97,3	0,94	1,44	0,09	5,00	153	0,20	0,49	0,79	0,045	47,0	0,45
H2311	3,41	0,50	0,86	2,34	26,5	0,78	0,46	0,50	1,32	35,0	0,06	0,14	0,23	0,048	8,8	0,15
H2601	1,39	0,45	0,39	1,82	19,3	0,24	0,07	0,19	0,69	11,8	0,01	0,13	0,17	0,056	5,5	0,18
H2602	3,29	1,08	1,14	4,25	34,5	0,23	1,41	n.d.	2,05	58,3	0,11	0,38	0,34	0,016	23,0	0,23
H2603	6,79	2,20	2,23	7,46	58,3	0,35	1,86	0,06	6,75	245	0,31	0,86	1,16	0,067	38,3	0,31

MUESTRA	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H2604	4,44	1,25	1,23	5,27	58,3	0,07	1,04	0,18	4,00	93,5	0,14	0,50	0,57	0,080	21,0	0,16
H2605	17,7	0,55	0,43	2,39	26,0	0,26	0,45	0,12	1,27	26,3	0,03	0,13	0,13	0,051	6,0	0,02
H2606	1,33	0,38	0,41	1,68	14,8	0,23	1,33	0,33	1,65	67,3	0,07	0,16	0,25	0,029	8,3	0,12
H2607	5,48	1,91	1,76	8,91	73,5	0,41	2,02	0,10	4,00	160	0,19	0,42	0,73	0,041	32,3	0,32
H2608	4,63	1,83	1,22	5,13	51,3	0,41	1,70	0,29	2,45	68,8	0,17	0,51	0,85	0,048	32,0	0,30
H2609	6,25	2,44	1,92	8,22	66,0	0,58	2,27	n.d.	4,50	95,5	0,23	0,85	1,22	0,038	61,5	1,18
H2610	1,89	0,66	0,52	2,33	20,0	n.d.	0,64	n.d.	1,68	51,5	0,15	0,27	0,31	0,047	12,3	0,16
H2611	6,21	2,74	2,03	8,09	65,0	0,70	2,18	n.d.	2,75	119	0,23	0,65	0,84	0,072	31,3	0,77

n.d. No detectado.

Concentraciones metálicas en *Eurythoe complanata*.

Muestra	Mes	Oc. Hotel.	Peso seco	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
Unidades		%	g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
H0101	jul-92	72,13	0,1436	26,9	18,8	19,8	48,3	399	1,18	4,53	2,56	18,4	562	n.d.	13,3	8,54	0,14	261	3,60
H0102	jul-92	72,13	0,2225	40,8	13,8	19,5	34,3	293	2,03	4,40	1,58	14,6	429	1,51	3,42	6,75	0,13	191	1,51
H0103	jul-92	72,13	0,1277	30,7	15,5	16,4	37,1	313	0,61	6,27	3,02	23,7	717	1,16	6,17	4,63	0,06	235	3,03
H0104	jul-92	72,13	0,2334	33,7	15,0	18,9	42,1	374	0,31	7,11	4,43	25,7	1403	1,42	5,40	11,9	0,17	214	3,11
H0105	jul-92	72,13	0,1045	35,0	16,0	18,2	45,8	364	n.d.	3,45	3,93	20,2	859	1,69	7,44	5,90	0,15	311	2,48
H0106	jul-92	72,13	0,2407	35,6	15,6	17,4	32,1	271	5,74	3,32	1,92	11,4	594	0,65	3,16	13,9	0,12	197	0,65
H0107	jul-92	72,13	0,0218	34,4	12,6	32,1	40,6	321	0,91	3,90	21,4	18,3	1615	2,25	38,9	10,0	2,33	573	2,12
H0108	jul-92	72,13	0,0948	33,1	13,5	17,4	45,3	237	0,98	3,69	5,41	29,0	1108	1,33	5,54	4,87	0,17	290	2,92
H0109	jul-92	72,13	0,1169	34,8	13,6	15,4	37,2	321	0,53	8,04	5,92	26,2	1195	1,65	3,14	3,03	0,29	321	2,80
H0110	jul-92	72,13	0,2768	37,0	14,4	19,3	41,6	364	0,74	4,62	2,14	18,1	607	0,86	4,46	5,01	0,07	181	2,41
H0111	jul-92	72,13	0,0507	33,1	15,3	16,8	32,5	286	6,64	2,50	9,42	22,7	597	1,24	14,2	5,86	1,38	493	4,20
H0112	jul-92	72,13	0,1018	28,0	16,5	16,7	43,6	408	0,70	6,97	7,09	28,4	1051	1,48	6,96	9,37	0,28	319	3,52
H0301	sep-92	70,00	0,2474	27,7	11,1	16,0	30,7	236	1,01	2,10	1,29	17,2	516	0,26	4,79	5,25	0,16	152	1,69
H0302	sep-92	70,00	0,3900	34,2	13,5	18,8	33,4	123	0,65	2,41	1,40	16,7	875	0,40	4,17	3,91	0,18	128	0,89
H0303	sep-92	70,00	0,2714	37,3	15,7	20,5	47,2	331	1,07	6,19	3,79	37,8	1258	0,51	5,80	6,43	0,21	147	1,82
H0304	sep-92	70,00	0,3911	17,7	6,8	28,0	66,7	538	1,34	10,4	2,50	45,4	3242	0,51	5,26	3,04	0,18	141	2,00
H0305	sep-92	70,00	0,4246	33,9	15,7	19,4	37,6	321	0,99	2,78	3,53	18,8	732	0,95	4,30	5,98	0,27	177	2,19
H0306	sep-92	70,00	0,2722	35,8	13,4	18,6	39,4	272	1,83	2,83	11,3	18,4	741	0,97	6,56	3,28	0,13	165	1,74
H0307	sep-92	70,00	0,3158	33,6	13,8	17,6	41,2	324	2,27	5,48	2,85	33,3	2293	1,17	3,74	5,18	0,14	158	1,69
H0308	sep-92	70,00	0,3005	33,5	12,8	16,0	42,4	344	1,11	3,66	3,15	18,3	730	0,25	2,45	4,58	0,24	107	2,03

Muestra	Mes	Oc. Hotel.	Peso seco	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H0309	sep-92	70,00	0,4123	33,9	15,4	20,3	37,2	343	1,25	5,31	5,99	35,8	2303	0,96	3,46	6,00	0,19	153	1,53
H0310	sep-92	70,00	0,1859	35,3	15,1	16,1	31,1	338	0,89	1,74	3,78	16,1	578	1,40	1,58	3,88	0,16	147	2,25
H0311	sep-92	70,00	0,3206	36,2	13,9	13,6	33,7	362	1,09	2,25	1,59	14,0	650	0,99	6,34	2,81	0,09	137	1,58
H0312	sep-92	70,00	0,2345	35,8	13,4	20,9	37,7	275	2,78	10,9	4,92	65,0	2699	2,40	5,35	4,35	0,17	127	1,79
H0401	oct-92	69,61	0,1388	44,5	8,3	24,9	38,6	313	1,72	5,04	0,49	11,5	593	0,35	4,73	2,97	0,10	177	2,60
H0402	oct-92	69,61	0,3711	36,6	12,4	18,7	41,1	356	0,56	5,20	0,35	14,1	390	1,09	3,96	10,2	0,33	226	0,53
H0403	oct-92	69,61	0,1721	38,1	9,3	21,2	39,1	338	0,76	3,31	0,47	4,8	413	0,29	2,59	22,2	0,10	234	0,77
H0404	oct-92	69,61	0,1761	38,3	8,5	20,2	35,5	351	0,33	1,87	0,96	6,4	508	0,39	0,89	2,97	0,13	162	0,76
H0405	oct-92	69,61	0,1284	43,0	7,0	22,2	38,9	362	1,86	4,67	n.d.	7,6	403	0,69	1,59	2,78	0,19	177	2,06
H0406	oct-92	69,61	0,0652	38,3	10,0	20,7	58,7	552	1,20	0,31	2,13	20,2	180	0,26	9,67	2,95	0,29	326	0,30
H0407	oct-92	69,61	0,2266	38,7	10,1	17,2	39,7	378	3,04	1,72	1,53	14,1	492	0,66	2,25	17,9	0,20	229	0,34
H0408	oct-92	69,61	0,2505	44,0	8,4	20,4	46,7	474	0,67	3,03	1,15	14,0	690	0,85	4,78	3,95	0,11	182	0,55
H0409	oct-92	69,61	0,2361	39,9	8,5	20,3	47,0	383	1,05	3,09	1,42	19,1	520	1,20	4,58	4,78	0,14	186	0,40
H0410	oct-92	69,61	0,0886	36,5	9,0	18,6	39,8	333	0,86	0,84	0,67	9,3	310	0,11	2,90	2,48	0,11	203	1,73
H0411	oct-92	69,61	0,1597	42,1	10,3	20,7	38,8	318	0,12	0,94	0,70	13,8	272	0,29	4,60	3,44	0,11	153	2,48
H0501	nov-92	63,98	0,3206	43,2	8,3	19,0	36,3	327	1,93	16,6	1,88	20,3	1088	0,51	5,12	5,54	0,17	163	1,82
H0502	nov-92	63,98	0,1349	52,4	8,1	25,2	29,0	321	2,08	14,2	0,10	58,2	297	0,34	2,15	0,61	0,13	121	2,09
H0503	nov-92	63,98	0,1263	51,6	8,3	27,3	27,1	317	2,49	18,9	0,60	0,9	495	0,57	0,38	1,44	0,11	495	2,06
H0504	nov-92	63,98	0,1424	52,2	8,0	32,3	27,4	325	1,93	27,2	0,26	6,6	302	0,39	0,68	1,49	0,39	90	1,98
H0505	nov-92	63,98	0,2006	42,0	7,3	21,4	33,1	381	0,75	6,23	0,65	9,4	248	0,49	4,57	3,18	0,20	248	1,72
H0506	nov-92	63,98	0,1891	45,8	7,7	24,8	37,7	440	0,37	6,61	0,61	2,4	312	0,06	4,08	1,24	0,05	312	2,00
H0507	nov-92	63,98	0,1314	41,3	7,4	19,4	25,6	253	0,98	8,24	0,71	9,3	436	0,24	1,47	0,57	0,04	436	2,27
H0508	nov-92	63,98	0,1257	48,6	7,5	26,2	39,3	392	1,27	13,2	0,57	6,5	282	0,24	0,00	2,84	0,06	282	2,47
H0509	nov-92	63,98	0,1620	56,3	8,8	32,7	22,1	319	1,58	16,3	1,38	6,1	468	0,64	0,60	3,39	0,07	468	2,33

Muestra	Mes	Oc. Hotel.	Peso seco	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H0510	nov-92	63,98	0,1333	40,5	8,8	24,8	36,7	356	1,50	12,1	3,13	41,3	2340	0,79	3,75	3,71	1,32	2340	2,78
H0511	nov-92	63,98	0,3571	55,0	14,1	25,8	29,7	312	0,56	4,67	1,26	7,7	533	0,42	0,94	2,93	0,05	533	1,21
H0601	dic-92	63,01	0,1426	37,2	11,6	20,0	67,2	422	1,04	29,9	0,75	21,0	629	0,60	2,36	0,96	0,02	145	2,77
H0602	dic-92	63,01	0,0430	348	113	156	481	3516	4,57	125	9,69	215	9089	7,54	41,8	76,0	0,84	1569	14,2
H0603	dic-92	63,01	0,1138	33,3	10,9	17,6	63,9	510	0,68	6,22	0,88	20,5	518	0,72	6,92	2,42	0,18	171	2,51
H0604	dic-92	63,01	0,0531	35,6	9,3	21,7	66,1	565	1,11	3,80	0,10	10,2	325	0,13	n.d.	0,02	132	3,52	
H0605	dic-92	63,01	0,1604	29,9	10,4	18,4	28,0	385	1,20	15,9	0,98	19,2	876	0,61	4,46	5,66	0,04	198	2,27
H0606	dic-92	63,01	0,0768	30,0	10,6	16,3	52,4	300	3,15	22,1	2,20	20,6	870	0,54	6,02	3,94	0,02	248	4,17
H0607	dic-92	63,01	0,1161	30,2	11,5	18,5	54,3	416	0,71	4,80	n.d.	13,2	459	0,87	3,98	5,68	0,06	235	2,62
H0608	dic-92	63,01	0,1151	32,0	10,7	16,1	38,1	319	1,21	18,2	5,03	20,3	925	0,22	3,76	8,36	0,12	146	2,60
H0609	dic-92	63,01	0,0339	29,9	8,0	26,6	50,4	465	1,69	9,08	1,63	16,0	457	0,95	n.d.	0,09	155	5,25	
H0610	dic-92	63,01	0,2914	32,9	11,2	15,3	42,3	332	0,46	19,1	1,20	16,3	419	0,22	2,65	6,32	0,09	177	2,29
H0611	dic-92	63,01	0,1804	29,5	11,3	15,8	22,6	373	1,71	19,6	0,58	15,2	329	0,08	2,13	12,5	0,12	204	2,79
H0701	ene-93	72,84	0,1020	60,0	5,0	18,7	35,9	409	9,73	n.d.	0,62	10,1	167	0,59	1,00	3,14	0,29	167	3,58
H0702	ene-93	72,84	0,0252	49,2	8,3	13,8	51,9	527	42,7	1,99	1,80	30,0	885	1,88	3,50	4,37	0,61	248	3,46
H0703	ene-93	72,84	0,1508	79,0	6,8	28,4	41,8	423	20,8	0,50	0,78	9,8	307	0,45	1,30	2,42	0,18	156	1,26
H0704	ene-93	72,84	0,2426	25,4	9,8	10,1	44,4	277	11,4	0,41	1,98	35,0	1189	1,40	2,86	4,49	0,07	152	0,90
H0705	ene-93	72,84	0,1447	70,9	10,6	20,3	42,4	340	9,25	0,86	1,11	15,2	295	0,53	1,84	4,18	0,23	166	1,18
H0706	ene-93	72,84	0,0221	43,0	9,9	12,2	60,4	566	47,6	6,79	3,14	32,1	1086	0,80	2,58	4,07	1,32	204	3,20
H0707	ene-93	72,84	0,0953	33,7	10,7	15,8	68,3	658	7,70	1,84	1,96	36,7	837	1,23	4,14	6,40	0,37	194	2,13
H0708	ene-93	72,84	0,0618	35,4	11,3	9,9	49,5	433	5,55	3,24	1,59	18,9	583	0,99	5,27	3,56	0,15	198	1,84
H0709	ene-93	72,84	0,0566	50,5	10,1	14,3	41,3	349	23,2	3,97	1,27	22,1	1082	1,65	3,82	3,53	0,20	216	2,52
H0710	ene-93	72,84	0,0359	32,9	10,1	10,7	52,7	516	43,2	6,97	1,31	18,0	314	0,48	2,02	2,37	0,38	174	2,71
H0711	ene-93	72,84	0,1232	34,5	11,2	11,8	47,5	371	3,81	2,23	1,12	24,3	487	0,87	2,62	3,57	0,19	225	2,32

Muestra	Mes	Oc. Hotel.	Peso seco	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H0801	feb-93	78,27	0,0932	36,9	10,7	20,9	28,2	276	1,39	5,99	2,00	16,7	1248	0,53	3,63	3,84	0,04	161	1,05
H0802	feb-93	78,27	0,0802	48,1	11,8	20,6	23,7	271	0,45	2,16	0,58	7,6	318	1,21	2,41	6,52	0,09	184	1,62
H0803	feb-93	78,27	0,2713	47,6	12,9	20,1	36,4	347	1,11	3,30	0,74	12,9	533	0,61	4,77	6,49	0,10	153	1,16
H0804	feb-93	78,27	0,1119	43,2	12,1	21,9	35,3	353	0,96	3,01	0,55	7,0	335	0,87	5,61	2,95	0,28	194	1,59
H0805	feb-93	78,27	0,2020	58,9	10,9	24,5	34,9	342	0,51	2,57	1,42	7,7	312	0,51	4,06	1,91	0,15	167	1,16
H0806	feb-93	78,27	0,0702	41,7	9,3	19,9	28,8	242	1,33	3,29	3,68	11,3	694	0,72	7,11	0,78	0,15	192	0,59
H0807	feb-93	78,27	0,1785	48,5	11,8	22,4	35,8	346	0,80	3,23	1,65	14,0	526	0,48	1,99	2,16	0,04	133	0,87
H0808	feb-93	78,27	0,1047	42,2	9,6	20,1	26,8	275	0,82	2,21	0,92	7,3	454	0,88	4,15	2,89	0,13	153	0,89
H0809	feb-93	78,27	0,1736	52,1	10,9	21,3	27,4	287	0,88	3,93	1,93	14,4	637	0,85	2,22	3,49	0,05	153	0,77
H0810	feb-93	78,27	0,0541	41,7	8,3	20,3	27,7	291	4,58	2,67	n.d.	6,7	383	0,43	0,89	2,54	0,16	213	1,89
H0811	feb-93	78,27	0,0541	320	73,9	141	197	1853	6,73	32,3	5,78	111	5927	2,81	23,2	12,7	0,62	947	5,06
H0901	mar-93	73,92	0,3073	29,5	17,9	22,1	41,0	293	1,17	8,42	1,82	30,1	1150	1,42	4,59	2,51	0,05	224	2,34
H0902	mar-93	73,92	0,2674	27,7	18,5	17,8	24,6	296	1,10	4,42	2,55	17,8	826	0,87	3,11	4,42	0,33	222	1,30
H0903	mar-93	73,92	0,2933	27,5	17,4	16,9	27,8	306	20,2	3,44	1,51	19,6	743	0,50	1,60	2,72	0,05	153	1,28
H0904	mar-93	73,92	0,2314	24,3	17,5	19,2	38,1	313	1,59	4,78	6,10	27,0	1280	0,76	0,94	2,50	0,07	187	1,04
H0905	mar-93	73,92	0,2514	25,4	17,8	15,1	29,9	293	1,61	5,43	0,97	22,9	987	0,66	1,87	2,95	0,09	152	1,16
H0906	mar-93	73,92	0,1676	24,5	16,9	20,0	33,3	324	2,20	9,07	2,48	32,8	1704	0,89	3,45	1,97	0,20	239	1,27
H0907	mar-93	73,92	0,2095	24,6	15,8	18,1	31,0	224	1,79	6,56	1,79	29,8	1516	0,57	1,04	1,84	0,11	240	0,90
H0908	mar-93	73,92	0,1676	25,1	19,4	16,7	30,7	289	1,57	8,49	2,65	23,9	1350	0,71	1,08	2,95	0,17	188	1,51
H0909	mar-93	73,92	0,2893	29,6	18,0	22,3	32,7	359	1,05	12,9	27,9	70,0	5226	1,13	2,75	3,33	0,07	186	0,99
H0910	mar-93	73,92	0,2674	26,0	19,1	21,3	29,7	310	2,01	10,9	2,88	68,3	4056	2,30	6,76	4,22	0,12	204	0,96
H0911	mar-93	73,92	0,2434	25,8	17,7	20,1	33,6	275	1,36	15,2	8,54	66,8	2856	2,22	1,93	5,20	0,17	226	1,17
H1001	abr-93	69,67	0,0429	21,9	11,7	19,8	33,9	233	2,65	0,46	2,34	16,2	938	0,60	14,0	4,49	1,31	262	0,92
H1002	abr-93	69,67	0,0371	22,2	11,6	24,2	48,9	377	3,25	9,11	4,79	34,1	1931	0,30	21,6	5,18	1,25	256	0,74

Muestra	Mes	Oc. Hotel.	Peso seco	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H1003	abr-93	69,67	0,1392	31,3	16,3	18,7	42,9	255	3,47	5,59	1,38	14,6	681	1,44	38,9	3,36	0,18	244	1,36
H1004	abr-93	69,67	0,2297	29,2	15,1	14,8	32,1	197	2,96	5,80	5,59	18,5	680	1,06	27,9	2,63	0,07	146	0,95
H1005	abr-93	69,67	0,2520	25,8	14,1	11,7	31,9	219	0,47	3,63	0,67	11,9	337	0,94	35,0	5,67	0,34	208	1,33
H1006	abr-93	69,67	0,2486	28,4	16,3	16,1	36,7	229	1,91	4,60	3,78	28,7	1279	1,47	24,2	5,20	0,51	182	1,40
H1007	abr-93	69,67	0,2116	29,6	15,5	17,5	47,3	292	1,52	7,23	1,99	37,0	1516	1,00	46,4	3,77	0,02	203	1,29
H1009	abr-93	69,67	0,1342	27,7	13,7	16,8	46,0	285	3,07	5,95	1,60	26,4	807	1,44	34,4	6,35	0,56	238	2,45
H1010	abr-93	69,67	0,1218	29,7	15,1	14,8	34,1	232	5,04	5,09	1,89	12,8	568	1,29	23,0	5,19	0,49	254	1,85
H1012	abr-93	69,67	0,0541	28,0	12,8	17,6	37,5	310	5,31	9,16	2,19	14,4	726	1,54	22,2	3,56	1,24	282	0,86
H1201	jun-93	63,66	0,1134	36,9	10,9	12,2	58,2	377	6,15	3,88	2,61	26,5	637	1,21	1,54	2,03	0,05	249	1,84
H1202	jun-93	63,66	0,0540	36,9	12,3	20,4	58,6	264	12,7	6,30	3,72	32,8	1176	1,49	27,2	3,24	0,68	273	4,40
H1203	jun-93	63,66	0,0589	50,7	12,0	17,0	62,9	530	7,93	4,50	1,75	42,4	831	1,56	0,42	3,99	0,59	276	3,33
H1204	jun-93	63,66	0,0259	51,5	17,4	21,1	67,7	463	14,8	4,93	7,31	31,0	656	1,49	n.d.	9,46	0,93	376	7,22
H1205	jun-93	63,66	0,0330	39,5	12,9	21,0	57,2	462	8,69	5,87	3,09	36,9	764	1,74	n.d.	8,48	0,77	310	6,41
H1206	jun-93	63,66	0,0545	54,9	18,0	24,8	85,6	665	4,73	6,70	3,61	50,4	1087	2,26	3,94	9,81	1,50	578	13,9
H1207	jun-93	63,66	0,1277	37,8	10,8	12,1	67,8	433	4,10	6,78	1,42	43,1	926	1,71	3,84	3,21	0,15	282	2,80
H1208	jun-93	63,66	0,0232	64,2	19,8	25,2	108	733	61,8	17,9	9,61	53,3	2231	3,10	n.d.	8,41	2,59	463	6,38
H1209	jun-93	63,66	0,0710	36,6	10,5	15,5	45,4	408	6,88	7,61	2,70	45,8	1201	1,74	1,73	3,80	0,35	278	3,05
H1210	jun-93	63,66	0,2244	37,2	10,3	27,4	92,2	590	4,07	16,2	2,63	72,4	2112	2,09	2,44	4,88	0,29	239	2,27
H1211	jun-93	63,66	0,0616	45,4	16,0	33,0	115	986	8,71	39,4	16,88	215	8593	6,55	3,89	8,60	1,14	292	3,99
H1301	jul-93	76,64	0,1034	35,8	14,1	13,8	53,7	440	1,81	2,69	0,51	16,8	408	0,95	1,32	3,77	0,21	215	1,94
H1302	jul-93	76,64	0,0154	88,7	28,5	22,4	120	1464	6,25	4,24	0,91	35,3	1155	0,97	n.d.	5,20	0,72	358	5,77
H1303	jul-93	76,64	0,1412	26,3	10,2	11,9	46,9	400	2,59	2,76	1,47	26,6	506	1,19	2,12	5,13	0,34	177	1,98
H1304	jul-93	76,64	0,0319	32,5	11,5	13,5	49,0	353	7,24	5,19	2,12	29,6	1067	1,52	n.d.	4,87	0,53	235	3,37
H1305	jul-93	76,64	0,2790	27,5	8,8	10,3	45,2	357	1,34	4,45	2,73	30,5	866	1,22	2,77	5,77	0,18	155	1,00

Muestra	Mes	Oc. Hotel.	Peso seco	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H1306	jul-93	76,64	0,0364	42,2	13,4	12,4	47,8	378	6,47	4,20	1,49	26,8	639	1,65	2,03	8,66	2,14	247	4,12
H1307	jul-93	76,64	0,0703	31,4	11,2	15,7	71,7	697	9,64	9,99	10,8	56,9	2005	2,44	3,37	5,62	0,74	224	4,55
H1308	jul-93	76,64	0,1053	33,5	12,4	16,2	80,6	489	3,70	4,06	1,08	30,9	359	1,35	2,61	6,36	0,68	228	3,82
H1309	jul-93	76,64	0,0451	25,5	6,8	12,1	59,2	543	5,12	2,83	1,47	29,5	660	1,72	1,00	5,10	0,33	194	4,47
H1310	jul-93	76,64	0,2270	26,7	12,0	13,4	62,0	567	1,76	2,77	1,06	23,1	576	1,42	3,13	4,98	0,32	208	1,82
H1311	jul-93	76,64	0,0490	43,2	15,2	18,0	75,9	617	4,41	3,12	5,67	29,3	622	1,96	2,97	12,0	0,42	291	3,39
H1401	ago-93	86,55	0,0289	40,4	5,1	12,8	70,5	726	5,85	8,00	3,14	35,1	1106	1,04	3,11	4,15	0,34	181	3,17
H1402	ago-93	86,55	0,0982	42,5	6,4	29,0	57,7	557	9,86	4,05	1,04	28,0	685	0,97	2,40	2,75	0,12	125	1,29
H1403	ago-93	86,55	0,0229	45,1	5,4	17,1	85,3	864	3,75	12,1	12,3	49,2	2242	2,09	5,27	4,81	0,44	153	10,6
H1404	ago-93	86,55	0,1834	38,8	5,8	14,0	66,2	478	4,51	2,98	1,37	25,9	484	0,61	2,17	2,86	0,08	127	0,98
H1405	ago-93	86,55	0,0711	34,4	4,6	11,3	47,3	408	3,84	3,65	1,01	14,3	443	0,63	2,29	3,10	0,43	137	2,26
H1406	ago-93	86,55	0,1294	35,7	5,4	21,9	52,6	477	6,08	n.d.	1,28	30,9	842	0,80	2,49	2,82	0,10	126	0,81
H1407	ago-93	86,55	0,0950	40,9	11,2	12,6	45,8	421	3,23	10,1	5,66	42,1	1121	1,31	3,42	5,16	0,18	145	2,42
H1408	ago-93	86,55	0,2251	20,6	2,8	7,2	29,0	258	2,40	1,29	0,49	9,6	133	0,29	1,08	1,75	0,20	68	1,09
H1409	ago-93	86,55	0,1420	40,7	5,0	11,9	42,3	371	6,95	4,70	2,75	29,9	778	0,86	1,50	3,80	0,14	125	0,95
H1410	ago-93	86,55	0,0256	36,3	5,3	13,1	67,9	732	7,90	2,99	1,49	20,9	254	0,37	4,70	2,73	0,41	156	9,60
H1411	ago-93	86,55	0,0468	59,7	10,2	47,3	53,2	604	4,56	7,86	3,30	16,8	769	1,47	3,47	7,16	0,68	272	1,62
H1601	oct-93	73,61	0,0192	35,6	5,9	9,4	35,1	404	24,6	3,19	9,91	9,8	273	0,30	0,10	2,34	0,44	130	7,24
H1602	oct-93	73,61	0,1321	40,9	6,6	11,9	46,4	405	2,22	2,79	1,00	13,2	322	0,98	1,69	3,79	0,12	204	1,87
H1603	oct-93	73,61	0,1669	55,1	9,4	14,3	34,4	285	2,02	4,87	1,27	16,5	330	1,17	3,24	5,96	0,44	156	3,01
H1604	oct-93	73,61	0,0970	53,9	8,1	13,8	35,5	309	1,70	6,32	0,61	7,7	263	0,66	1,43	5,77	0,83	116	1,50
H1605	oct-93	73,61	0,1605	42,2	9,8	10,3	34,9	294	2,91	2,77	0,59	15,6	347	1,16	2,37	7,60	0,26	170	2,01
H1606	oct-93	73,61	0,0754	46,4	10,4	9,3	36,4	362	0,47	1,83	0,76	8,8	428	1,20	3,47	4,18	0,55	246	3,68
H1607	oct-93	73,61	0,0523	49,1	30,0	13,6	65,1	616	4,15	6,74	1,12	19,7	554	1,23	3,57	9,84	0,48	464	4,24

Muestra	Mes	Oc. Hotel.	Peso seco	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H1608	oct-93	73,61	0,1559	34,7	6,6	8,7	31,2	265	1,03	1,67	0,74	11,1	385	0,72	1,63	5,39	0,14	115	1,46
H1609	oct-93	73,61	0,0947	29,3	8,2	8,5	33,9	417	0,73	5,51	0,85	26,4	597	1,24	2,41	6,34	0,19	214	2,11
H1610	oct-93	73,61	0,0556	51,6	13,1	11,9	34,0	382	2,50	3,93	0,91	7,8	418	0,76	2,04	3,33	0,71	175	2,77
H1611	oct-93	73,61	0,2091	38,8	15,4	9,0	31,4	312	1,41	2,42	0,94	12,0	408	n.d.	3,04	2,87	0,12	175	1,50
H1701	nov-93	76,12	0,0344	56,5	7,1	18,9	39,3	488	13,2	5,80	2,52	11,0	582	0,02	1,89	4,22	0,33	175	2,89
H1702	nov-93	76,12	0,1369	56,8	14,2	14,1	45,8	473	6,47	3,02	0,63	18,3	487	0,00	2,81	6,50	0,23	164	2,71
H1703	nov-93	76,12	0,2514	31,4	12,7	10,2	50,5	417	2,07	7,38	0,74	18,9	389	0,37	2,73	5,23	0,16	179	1,50
H1704	nov-93	76,12	0,0804	37,1	8,5	11,6	39,3	333	8,83	13,1	2,36	14,7	295	0,99	2,67	2,92	0,23	158	2,82
H1705	nov-93	76,12	0,2862	37,6	11,1	13,5	42,6	312	3,70	2,47	0,76	15,7	398	0,88	1,96	5,70	0,09	156	1,36
H1706	nov-93	76,12	0,1301	42,6	11,7	13,8	45,0	415	8,59	16,0	2,30	42,3	1086	1,38	3,61	3,19	0,10	169	1,94
H1707	nov-93	76,12	0,0137	56,6	21,6	14,7	73,2	655	11,1	30,1	6,14	42,4	3094	3,00	4,55	14,2	0,97	364	5,06
H1708	nov-93	76,12	0,0390	67,0	17,2	17,2	88,0	1101	14,5	26,3	6,15	96,0	3554	3,42	5,37	6,53	0,69	275	4,68
H1709	nov-93	76,12	0,0600	50,8	10,9	13,0	40,7	571	15,4	5,11	2,25	6,3	362	0,68	1,55	5,50	0,18	137	3,61
H1710	nov-93	76,12	0,0500	32,3	16,0	10,0	48,3	425	3,06	8,28	3,29	24,9	1045	1,66	4,15	7,00	0,32	235	2,29
H1711	nov-93	76,12	0,0310	43,6	17,9	12,8	70,2	766	17,6	22,6	1,67	21,0	1121	1,81	2,55	4,68	1,00	339	7,78
H1801	dic-93	67,00	0,1179	53,3	10,9	15,7	48,6	325	17,6	11,6	5,56	55,1	1977	1,53	35,1	1,54	0,11	121	2,51
H1802	dic-93	67,00	0,2463	40,5	10,3	14,3	42,7	371	4,16	5,60	2,24	38,6	1289	1,00	3,15	2,19	0,07	144	0,92
H1803	dic-93	67,00	0,4485	47,7	12,5	14,2	37,1	222	1,97	3,59	1,54	19,0	597	0,80	0,44	2,70	0,09	161	2,07
H1804	dic-93	67,00	0,0413	58,6	11,2	16,0	67,1	714	20,0	15,5	6,86	109	3949	8,47	2,94	2,66	0,13	115	1,83
H1805	dic-93	67,00	0,1848	55,2	11,5	16,2	33,5	277	12,5	5,56	3,75	33,8	1287	0,59	1,99	1,49	0,06	160	1,32
H1806	dic-93	67,00	0,0367	47,4	9,7	10,7	152	565	11,9	3,54	1,91	22,1	1226	4,67	0,04	0,82	0,13	123	1,82
H1807	dic-93	67,00	0,2733	51,7	9,9	16,2	36,1	285	15,3	2,93	0,92	22,0	628	0,35	1,45	1,87	0,05	111	1,00
H1808	dic-93	67,00	0,2870	55,8	11,9	20,0	47,5	453	8,07	5,37	1,37	32,2	1106	1,01	2,24	1,43	0,04	152	1,25
H1809	dic-93	67,00	0,0989	58,3	8,7	13,7	30,8	296	15,3	4,56	1,68	12,6	675	1,19	1,94	1,92	0,97	225	1,58

Muestra	Mes	Oc. Hotel.	Peso seco	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H1810	dic-93	67,00	0,0994	47,0	7,9	12,7	37,3	397	17,5	3,49	1,93	35,2	1230	1,17	1,97	1,76	0,10	173	1,90
H1811	dic-93	67,00	0,1744	50,0	8,2	14,2	39,6	333	15,7	3,11	1,70	27,2	691	1,18	2,83	1,86	0,11	196	1,88
H1901	ene-94	80,82	0,0700	46,1	20,2	16,1	84,4	661	8,15	3,47	1,78	46,4	1321	1,53	3,51	6,50	0,21	300	2,86
H1902	ene-94	80,82	0,0818	57,1	14,2	16,1	51,7	538	13,7	6,00	2,16	13,7	510	1,13	3,91	4,58	0,12	171	3,58
H1903	ene-94	80,82	0,0889	38,0	12,6	10,3	43,0	509	4,62	5,52	1,05	19,4	622	0,69	2,09	2,48	0,05	231	2,21
H1904	ene-94	80,82	0,1427	28,5	10,7	8,1	31,9	315	3,01	3,20	0,80	13,3	534	0,70	2,04	2,94	0,06	149	0,88
H1905	ene-94	80,82	0,2733	51,8	13,4	17,2	35,6	326	4,59	4,46	0,76	19,2	490	0,69	2,31	4,45	0,23	167	1,42
H1906	ene-94	80,82	0,2332	42,4	13,0	11,3	36,3	318	6,39	3,00	1,41	23,6	645	1,14	2,68	6,67	0,25	133	1,20
H1907	ene-94	80,82	0,0149	50,7	21,8	15,4	87,7	1025	21,4	9,66	5,66	9,8	756	0,51	1,01	6,05	0,51	269	2,92
H1908	ene-94	80,82	0,0415	44,0	12,0	9,4	38,3	403	30,06	n.d.	0,96	12,9	717	0,94	2,95	3,25	0,19	217	2,63
H1909	ene-94	80,82	0,0766	4991	11,9	13,7	33,7	323	12,9	1,88	0,79	14,7	330	0,67	2,25	4,05	0,21	153	2,66
H1910	ene-94	80,82	0,3134	45,5	13,2	15,2	40,8	344	1,92	2,45	1,10	16,8	436	0,81	2,53	2,68	0,06	160	1,24
H1911	ene-94	80,82	0,1438	62,2	8,5	17,7	42,6	417	9,50	1,48	0,34	13,7	223	0,60	1,56	3,41	0,36	158	1,57
H2101	mar-94	81,01	0,0566	39,1	12,9	9,7	46,4	393	47,1	0,09	0,76	20,1	645	1,05	2,11	4,68	1,36	225	3,24
H2102	mar-94	81,01	0,0924	33,7	13,8	9,1	38,8	268	19,9	1,18	1,12	15,3	425	0,73	2,37	3,09	0,19	198	2,82
H2103	mar-94	81,01	0,3080	28,0	11,7	9,3	37,8	265	0,85	3,49	0,87	14,8	512	0,66	2,61	3,99	0,12	195	1,02
H2104	mar-94	81,01	0,1832	21,4	7,9	6,2	27,5	296	0,98	1,35	0,53	8,2	235	0,53	1,45	2,65	0,76	100	0,88
H2105	mar-94	81,01	0,0285	42,5	18,4	9,7	35,7	333	7,72	0,17	3,43	17,6	604	0,59	3,19	9,11	0,48	263	3,99
H2106	mar-94	81,01	0,0358	34,2	11,7	8,9	41,9	440	5,74	0,14	0,72	43,5	1592	1,26	3,34	4,61	0,15	202	1,78
H2107	mar-94	81,01	0,1154	37,5	14,1	8,5	39,1	446	1,18	1,25	4,94	16,7	338	0,69	2,72	3,90	0,24	171	10,9
H2108	mar-94	81,01	0,0883	31,5	12,0	9,0	35,8	314	0,92	4,38	3,52	36,8	1361	1,12	2,53	3,51	0,14	178	1,68
H2109	mar-94	81,01	0,1686	40,9	16,4	11,1	40,5	378	4,95	2,50	0,40	22,2	455	0,73	2,75	7,38	0,23	252	2,30
H2110	mar-94	81,01	0,1177	35,5	16,8	11,1	50,2	442	4,36	6,53	0,69	80,7	3733	2,25	6,17	4,46	0,12	163	1,24
H2111	mar-94	81,01	0,0390	312	104	101	89,5	2318	8,62	12,5	1,83	102	2452	4,57	15,19	32,0	1,28	1408	9,70

Muestra	Mes	Oc. Hotel.	Peso seco	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H2201	abr-94	78,68	0,0497	66,8	5,5	14,5	51,3	418	4,13	0,10	1,04	18,6	408	0,63	2,05	4,33	0,12	166	1,81
H2202	abr-94	78,68	0,1717	82,5	7,5	23,8	51,7	406	2,48	2,02	0,64	18,9	393	0,48	1,83	5,71	0,16	119	1,36
H2203	abr-94	78,68	0,0556	78,1	5,8	16,0	20,3	248	1,39	0,00	0,23	20,3	576	0,97	2,84	4,50	0,09	126	2,81
H2204	abr-94	78,68	0,1907	79,1	6,6	22,2	35,2	260	2,44	1,30	0,41	21,0	518	0,76	1,91	2,78	0,18	160	1,88
H2205	abr-94	78,68	0,0446	72,1	5,6	16,7	41,7	443	52,7	10,4	1,53	42,0	1296	1,23	3,74	4,15	0,68	151	2,28
H2206	abr-94	78,68	0,0948	57,6	5,7	14,0	33,7	346	5,93	2,80	0,30	15,2	303	0,52	1,69	5,38	1,19	127	2,18
H2207	abr-94	78,68	0,2349	45,6	4,0	10,6	17,7	258	9,74	2,59	1,02	16,0	110	0,67	1,83	3,49	0,21	165	2,84
H2208	abr-94	78,68	0,1994	73,1	6,3	22,7	34,4	321	2,14	3,53	1,64	16,3	405	0,57	1,44	5,37	1,42	132	1,79
H2209	abr-94	78,68	0,3860	84,6	7,3	22,9	29,2	229	1,84	2,25	0,98	14,2	399	0,48	1,37	3,13	0,37	104	1,39
H2210	abr-94	78,68	0,0792	53,7	6,2	13,5	37,1	259	11,6	4,67	0,54	21,4	473	1,26	3,06	3,85	0,71	202	2,14
H2211	abr-94	78,68	0,0707	64,2	7,0	16,4	49,4	534	4,24	7,29	0,59	27,4	841	1,06	1,88	3,11	0,63	99	1,00
H2301	may-94	71,00	0,1282	46,9	6,6	12,9	34,1	306	7,10	6,30	0,87	19,5	569	0,72	2,20	3,98	0,48	131	1,38
H2302	may-94	71,00	0,0342	31,6	3,7	9,3	34,2	373	2,57	9,60	0,34	15,5	541	0,64	2,27	1,02	6,24	88	13,0
H2303	may-94	71,00	0,0488	51,1	6,4	10,8	31,3	338	0,14	2,88	n.d.	17,5	338	0,31	2,43	2,66	1,41	113	1,06
H2304	may-94	71,00	0,0440	43,7	5,9	10,2	31,0	341	54,0	4,85	0,63	15,4	346	0,66	2,20	1,36	1,43	108	8,38
H2305	may-94	71,00	0,2914	38,2	6,0	15,3	33,9	280	0,43	3,38	7,78	18,9	335	0,61	2,16	2,32	0,89	143	1,19
H2306	may-94	71,00	0,0289	53,8	5,3	14,8	51,3	614	49,1	3,42	1,04	17,3	233	0,24	6,17	1,64	10,3	156	1,56
H2307	may-94	71,00	0,1746	43,8	4,2	12,7	28,6	289	5,36	2,54	0,41	8,2	279	0,62	1,22	1,52	0,90	135	1,22
H2308	may-94	71,00	0,0241	32,7	4,3	9,2	37,4	363	27,5	4,76	1,27	15,2	519	0,46	0,79	2,91	5,67	135	0,99
H2309	may-94	71,00	0,0657	80,2	9,6	18,8	49,1	575	8,93	2,93	3,52	18,4	350	0,95	1,83	2,51	0,45	167	1,51
H2310	may-94	71,00	0,2810	59,0	9,0	22,3	46,0	346	3,33	5,13	0,98	17,8	546	0,70	1,73	2,79	0,16	167	1,59
H2311	may-94	71,00	0,0686	49,8	7,3	12,6	34,1	386	11,3	6,76	2,63	19,2	510	0,91	2,03	3,35	0,70	128	2,22
H2601	jul-94	81,64	0,0454	30,6	10,0	8,7	40,0	424	5,19	1,49	1,38	15,2	259	0,29	2,82	3,74	1,24	121	4,04
H2602	jul-94	81,64	0,0914	35,9	11,9	12,5	46,5	378	2,54	15,4	n.d.	22,4	637	1,25	4,10	3,72	0,17	252	2,48

Muestra	Mes	Oc. Hotel.	Peso seco	Na	K	Mg	Ca	Sr	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd
H2603	jul-94	81,64	0,1896	35,8	11,6	11,8	39,3	307	1,83	9,81	1,49	35,6	1296	1,63	4,54	6,09	0,35	202	1,63
H2604	jul-94	81,64	0,1348	32,9	9,3	9,1	39,1	432	0,51	7,69	1,19	29,7	694	1,07	3,71	4,19	0,59	156	1,18
H2605	jul-94	81,64	0,0511	348,0	10,8	8,4	46,7	509	5,16	8,87	0,96	25,0	514	0,68	2,55	2,54	1,01	117	0,30
H2606	jul-94	81,64	0,0417	32,0	9,1	9,7	40,3	354	5,49	31,8	1,44	39,7	1614	1,65	3,83	6,00	0,69	198	2,93
H2607	jul-94	81,64	0,1518	36,1	12,6	11,6	58,7	484	2,72	13,2	1,97	26,4	1054	1,25	2,73	4,78	0,27	212	2,09
H2608	jul-94	81,64	0,1271	36,5	14,4	9,6	40,4	403	3,24	13,0	1,67	19,3	541	1,34	3,98	6,69	0,38	252	2,39
H2609	jul-94	81,64	0,2287	27,3	10,7	8,4	35,9	289	2,54	9,91	n.d.	19,7	418	1,00	3,73	5,33	0,16	269	5,17
H2610	jul-94	81,64	0,0513	36,8	12,9	10,1	45,3	390	n.d.	12,4	n.d.	32,8	1004	2,93	5,18	5,95	0,93	239	3,07
H2611	jul-94	81,64	0,1754	35,4	15,6	11,5	46,1	371	3,99	12,4	n.d.	15,7	681	1,32	3,68	4,79	0,41	178	4,36

n.d. No detectado.