Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela. Univ. Oriente, 28 (1 & 2). 219 - 223 (1989); 4 tabs., 2 figs.

# DISTRIBUCION DEL MERCURIO EN LA PLAYA DE PLACERES (N.O. ESPAÑA), SOMETIDA A VERTIDOS INDUSTRIALES.

F. TILVES, D. PRADA, E. FERNANDEZ & C. PASCUAL

*Facultad de Biología, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España.*

RESUMEN: Se estudia el contenido del mercurio y su relación con otras variables en los sedimentos de la Playa de Placeres (Ría de Pontevedra, N. O. España). El contenido de mercurio es inversamente proporcial al tamaño de grano y a la distancia al lugar de acumulo de las aguas residuales vertidas en la playa, según la siguiente ecuación de regresión. Hg = 1.483 - 1.196 x Gr - 0.00102 x D, siendo Hg la concentración de mercurio, Gr el tamaño medio de grano y D la distancia. Ni el contenido de carbono orgánico ni su logaritmo entran en la ecuación hallada aplicando el programa de regresión paso a paso (Stepwise Regression) P2R del paquete BMDP.

ABSTRACT: Mercury content and its relation to other sedimentalogical variables are studied in Placeres beach (Ría de Pontevedra, N. .W. Spain). Mercury content showed a negative correlation with grain size and distance to waste accumulation in the area, according to the following equation: Hg = 1.483 - 1.196 x Gr - 0.00102 x D, Hg is mercury content, Gr is grain size and D is distance. Both the organic carbon content and its logarithm did not enter in the estimated equation when Stepwise Regression program P2R (BMDP Package) was applied.

## INTRODUCCION

En los múltiples estudios sobre contaminación de mercurio en el medio marino, es generalmente admitido que el principal lugar de acumulación de este metal son los sedimentos. No obstante, existen diversas opiniones sobre la importancia que las características de los sedimentos tienen sobre la mayor o menor acumulación del citado metal.

Normalmente se encuentran altas correlaciones entre la concentración de mercurio, la materia orgánica y el tamaño fino de grano, pero mientras unos autores afirman que el mercurio está directamente asociado con la materia orgánica y sólo indirectamente con el tamaño de grano (THOMAS, 1973; CLIFTON & VIVIAN, 1975; LANGSTON, 1982), otros autores encuentran que la mayor correlación del mercurio es con el tamaño fino de grano (KIRBOE *et al.* 1983; FIGUERES *et al.* 1985).

En el presente trabajo se determina la concentración de mercurio, en relación con diversos parámetros sedimentológicos en la Playa de Placeres (Ría de Pontevedra, N.O. España).

## MATERIAL Y METODOS

La Playa de Placeres, situada en la parte interna de la Ría de Pontevedra (Fig. 1), tiene en uno de sus extremos

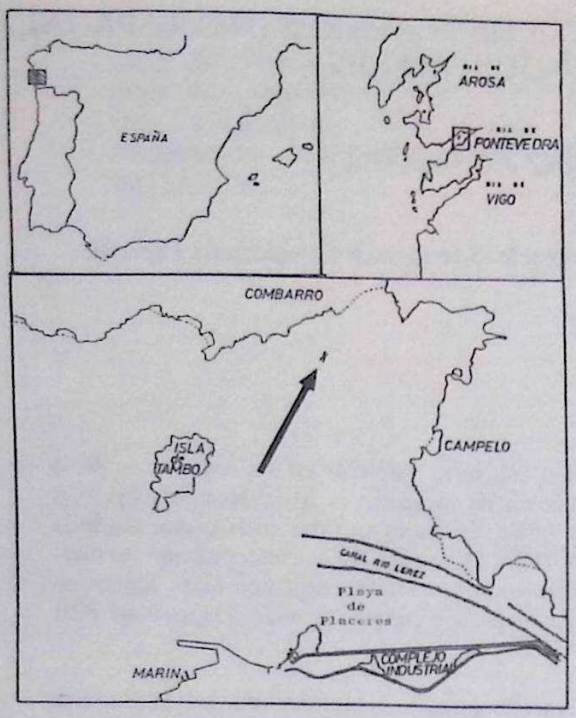



Fig. 1.- Situación de la playa estudiada.

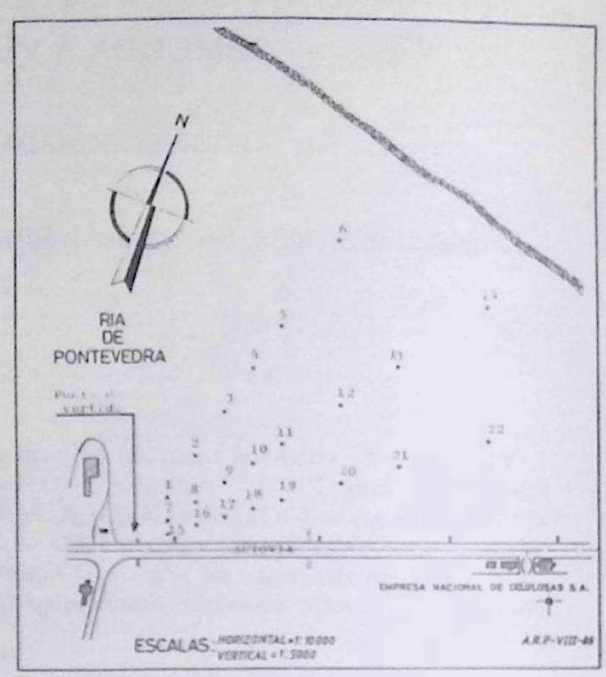



Fig. 2.- Situación de los puntos de muestreo.

el punto de vertido de las aguas residuales de un complejo industrial de producción de cloro y de pasta de papel. Estos vertidos se caracterizan por contener mercurio y gran cantidad de materia orgánica particulada. Otra característica importante de la playa es que parte de su zona intermareal ha sido rellenada y en la actualidad, durante la pleamar, las aguas quedan retenidas contra el muro de la autovía que comunica Pontevedra y Marín.

Las muestras de sedimentos se tomaron en 22 puntos representativos de la superficie total de la playa (Fig. 2). En cada uno de ellos se realizaron un total de 9 tomas de muestras entre diciembre de 1985 y julio de 1986. Para ello se utilizó un cilindro de P.V.C. que se introducía 15 cm en el sedimento.

En el laboratorio se determinó el contenido de carbono orgánico, mediante oxidación con dicromato potásico (NELSON & SOMMERS, 1982), el nitrógeno orgánico según el método de Kjeldahl (BEMNER & MULVANEY, 1982), el contenido de mercurio por Absorción Atómica sin llama (STEWART & BETTANY, 1982) y el tamaño medio de grano en una columna de tamices.

En el tratamiento estadístico de datos, se emplearon los programas P2R y P9R del paquete BMDP.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores medios de cada variable en cada punto de muestreo junto con su desviación típica, se presentan en la Tabla 1. En esta tabla se incluyen tres variables nuevas que posteriormente serán usadas en el análisis estadístico, son la relación carbono/nitrógeno, la distancia de cada punto al lugar de vertido de las aguas residuales y la distancia perpendicular entre cada punto y el muro de la autovía Pontevedra-Marín.

En la Tabla 2, se presentan los coeficientes de correlación entre el mercurio y las demás variables. En valores absolutos, la mayor correlación se obtiene entre el mercurio y el tamaño medio de grano.

Sometiendo los datos al programa estadístico P2R de regresión paso a paso (Stepwise Regression, siendo el contenido de mercurio la variable dependiente, la primera variable que entra en el modelo es el tamaño medio de grano, en un segundo paso entra la distancia del punto a la autovía y a continuación ninguna otra variable es suficientemente explicativa. De este modo, la fórmula de regresión resultante es:

$$Hg = 1.483 - 1.196 \times Gr - 0.00102 \times D,$$

TABLA 1.- VALOR MEDIO ± ERROR TIPICO DE CADA VARIABLE EN CADA PUNTO DE MUESTREO.

| PUNTO DE MUESTREO | CARBONO (%) | NITROGENO (%) | RELACION C/N | MERCURIO (ppm) | TAMAÑO MEDIO GRANO (mm) | DISTANCIA AL PTO. VERT. (m) | DISTANCIA A AUTOVIA (m) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,51 ± 0,031 | 0,024 ± 0,001 | 21,17 ± 1,122 | 0,80 ± 0,056 | 0,470 ± 0,0189 | 108 | 66 |
| 2 | 0,53 ± 0,014 | 0,034 ± 0,001 | 15,67 ± 0,751 | 0,89 ± 0,319 | 0,571 ± 0,0156 | 219 | 129 |
| 3 | 0,43 ± 0,0015 | 0,035 ± 0,001 | 12,50 ± 0,713 | 0,38 ± 0,037 | 0,565 ± 0,0329 | 330 | 192 |
| 4 | 0,44 ± 0,018 | 0,036 ± 0,002 | 12,58 ± 0,780 | 0,51 ± 0,102 | 0,521 ± 0,0388 | 438 | 255 |
| 5 | 0,39 ± 0,017 | 0,030 ± 0,001 | 13,45 ± 1,489 | 0,37 ± 0,061 | 0,731 ± 0,0118 | 549 | 318 |
| 6 | 0,26 ± 0,022 | 0,019 ± 0,002 | 13,37 ± 0,556 | 0,31 ± 0,018 | 0,702 ± 0,1463 | 765 | 444 |
| 7 | 0,43 ± 0,039 | 0,017 ± 0,001 | 25,66 ± 4,274 | 1,11 ± 0,106 | 0,413 ± 0,0247 | 93 | 33 |
| 8 | 0,54 ± 0,013 | 0,034 ± 0,001 | 16,18 ± 0,105 | 1,41 ± 0,083 | 0,495 ± 0,0329 | 189 | 63 |
| 9 | 0,56 ± 0,020 | 0,034 ± 0,001 | 16,92 ± 1,425 | 0,72 ± 0,145 | 0,613 ± 0,0255 | 285 | 91 |
| 10 | 0,55 ± 0,062 | 0,039 ± 0,003 | 14,16 ± 1,053 | 0,45 ± 0,053 | 0,684 ± 0,0300 | 378 | 120 |
| 11 | 0,45 ± 0,018 | 0,029 ± 0,002 | 15,54 ± 1,045 | 0,51 ± 0,075 | 0,714 ± 0,0234 | 474 | 150 |
| 12 | 0,30 ± 0,013 | 0,028 ± 0,002 | 11,00 ± 1,003 | 0,35 ± 0,082 | 0,594 ± 0,0194 | 660 | 207 |
| 13 | 0,45 ± 0,029 | 0,028 ± 0,000 | 15,84 ± 1,828 | 0,29 ± 0,021 | 0,584 ± 0,0154 | 852 | 267 |
| 14 | 0,32 ± 0,014 | 0,022 ± 0,001 | 14,49 ± 1,130 | 0,44 ± 0,151 | 0,643 ± 0,0170 | 1134 | 351 |
| 15 | 0,45 ± 0,057 | 0,014 ± 0,001 | 30,48 ± 1,526 | 0,33 ± 0,025 | 0,624 ± 0,0185 | 90 | 15 |
| 16 | 0,56 ± 0,020 | 0,028 ± 0,001 | 19,72 ± 0,730 | 1,01 ± 0,076 | 0,541 ± 0,0195 | 183 | 27 |
| 17 | 0,47 ± 0,023 | 0,029 ± 0,001 | 16,25 ± 1,450 | 0,47 ± 0,030 | 0,681 ± 0,0306 | 273 | 39 |
| 18 | 0,79 ± 0,089 | 0,032 ± 0,002 | 24,19 ± 4,105 | 0,64 ± 0,056 | 0,610 ± 0,0359 | 363 | 48 |
| 19 | 0,48 ± 0,033 | 0,032 ± 0,001 | 15,04 ± 1,431 | 0,59 ± 0,032 | 0,708 ± 0,0137 | 453 | 60 |
| 20 | 0,54 ± 0,034 | 0,035 ± 0,001 | 15,43 ± 1,436 | 0,52 ± 0,051 | 0,565 ± 0,0154 | 633 | 69 |
| 21 | 1,27 ± 0,099 | 0,041 ± 0,001 | 30,49 ± 3,559 | 1,09 ± 0,072 | 0,276 ± 0,0055 | 813 | 93 |
| 22 | 038 ± 0,011 | 0,023 ± 0,001 | 15,92 ± 0,855 | 0,87 ± 0,080 | 0,532 ± 0,0161 | 1083 | 126 |

TABLA 2.- COEFICIENTE DE CORRELACION ENTRE EL MERCURIO Y LAS DEMAS VARIABLES

| | CARBONO | NITROGENO | REL C/N | GRANO | DISP. PTO. VERT. | DIST. AUTOVIA |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MERCURIO | r = 0,288 | 0,067 | 0,278 | –0,425 | –0,213 | –0,383 |
| | p = <0,001 | n.s. | <0,001 | <0,001 | <0,005 | <0,001 |

siendo Hg. la concentración de mercurio, Gr es el tamaño medio de grano y D la distancia.

El análisis de la varianza correspondiente a esta regresión y los test t de dos colas para la significación de los coeficientes se presentan en la Tabla 3; de ellos se deduce que la fórmula de regresión es muy significativa. Hay que hacer notar que el pequeño valor del coeficiente de la distancia es debido a la gran magnitud de esta variable.

Aplicando a todas las variables la transformación logarítmica, tal como hacen CLIFTON & VIVIAN (1975) y LANGSTON (1982), entre otros, e incluyéndolas en el análisis junto con las variables originales, la fórmula de regresión resultante es la misma. No obstante, fijando el logaritmo de la concentración de mercurio como variable independiente, la primera variable explicativa es la distacia a la autovía, y en un segundo y último paso, se introduce el logaritmo del tamaño de grano; la fórmula resultante es:

$$\log Hg = -0.354 - 0.000885 \times D - 0.866 \times \log Gr$$

El análisis de la varianza de esta regresión y los test t para la significación de los coeficientes se presentan en la Tabla 4.

Como puede observarse, en ningún momento el contenido de carbono inorgánico o su logaritmo entran en las fórmulas de regresión encontradas. La correlación negativa entre mercurio y tamaño de grano no puede explicarse a través de la correlación negativa tamaño de grano - carbono orgánico y la positiva carbono orgánico - mercurio, tal como encuentran THOMAS (1973), CLIFTON & VIVIAN (1975) y LANGSTON (1982), entre otros. Esto implica que en la playa de Placeres el contenido de mercurio en sedimentos es directamente dependiente del tamaño de grano.

En el análisis de datos con el programa P9R, que determina las regresiones de todas las posibles combinaciones de variables dependientes y selecciona las mejores, el resultado ha sido el mismo.

El hecho de que entre la variable distancia a la autovía en el modelo de regresión, en lugar de la distancia al punto de vertido, que aparentemente hubiera sido más lógico, es debido a que durante la pleamar, en función de los vientos dominantes en la zona y de las corrientes de marea, las aguas residuales son retenidas contra el muro de la autovía (FIGUEIRAS *et al.* 1985). De este modo, el gradiente de contaminación no se establece a partir del punto de vertido de aguas residuales, sino a partir del muro.

TABLA 3.- ANALISIS DE LA VARIANZA DE LA REGRESION Y PRUEBA DE SIGNIFICACION DE LOS COEFICIENTES SIENDO EL CONTENIDO DE MERCURIO LA VARIABLE DEPENDIENTE.

| | SUMA DE CUADRADOS | GRADOS DE LIBERTAD | MEDIAS CUADRATICAS | F | |
|---|---|---|---|---|---|
| REGRESION | 8,642 | 2 | 4,321 | 33,01 | p<0,001 |
| RESIDUAL | 25,528 | 195 | 0,131 | | |
| VARIABLE | COEFICIENTE | ERROR TIPICO | VALOR t | PROBABILIDAD (2 colas) | |
| Tam. grano | –1,196 | 0,227 | -5,261 | <0,00001 | |
| Dist. Autovía | -0,00102 | 0,000233 | -4,342 | <0,00001 | |

TABLA 4.- ANALISIS DE LA VARIANZA DE LA REGRESION Y PRUEBA DE SIGNIFICACION DE LOS COEFICIENTES SIENDO EL LOGARITMO DE LA CONCENTRACION DE MERCURIO LA VARIABLE DEPENDIENTE.

| | SUMA DE CUADRADOS | GRADOS DE LIBERTAD | MEDIAS CUADRATICAS | F | |
|---|---|---|---|---|---|
| REGRESION | 4,444 | 2 | 2,222 | 53,38 | p<0,001 |
| RESIDUAL | 8,117 | 195 | 0,416 | | |

| VARIABLE | COEFICIENTE | ERROR TIPICO | VALOR t | PROBABILIDAD (2 colas) |
|---|---|---|---|---|
| DIST. AUTOVIA | -0,000885 | 0,000130 | -6,79 | <0,0001 |
| Log. TAM. GRANO | -0,866 | 0,150 | -5,76 | <0,0001 |

## REFERENCIAS


BREMNER, J. M. & C.S. MULVANEY. 1982. "Total Nitrogen". In: *Methods of Soil Analysis. Part. 2. Chemical and microbiological properties.* 2nd ed. (Ed. A.L. PAGE, R.H. MILLER & D. R. KEENEY), 595-622. American Societiy of Agronomy Inc. Soil Science Society of America Inc. Publisher. Madison, Wisconsin, U.S.A.

CLIFTON, A. P. & C. M. VIVIAN. 1975. "Retention of mercury from an industrial source in Swansea Bay sediments". *Nature*, 253: 621-622.

FIGUEIRAS, F. G., F. X. NIELL & M. ZAPATA. 1985. "Hidrografía de la Ría de Pontevedra (N.O. España) con mención especial al banco de Placeres". *Inv. Pesq.* 49 (3): 451-472.

FIGUERES, G., J. M. MARTIN, M. MEYBECK & P. SEYLER. 1985. "A comparative study of mercury contamination in the Tagus Estuary (Portugal) and Major French Stuaries (Gironde, Loire, Rhône)". *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 20: 183-203.

KIRBOE, T., F.M. MHLENBERG H. V. RIISGARD. 1983. "Mercury levels in fish, Invertebrates and sediments in a recently recorded polluted area (Hissum broad, Western Limfjord, Denmark)". *Mar. Pollut. Bull.*, 44(1)21-24.

NELSON, D. W. & L.E. SOMMERS, 1982. "Total carbon, organic carbon, and organic matter". In: *Methods of Soil Analysis.* Part. 2 *Chemical and microbiological properties.* 2nd. ed. (Ed. A.L. PAGE, R.H. MILLER & D. R. KEENEY). 539-577. American Society of Agronomiy Inc. Soil Science of America Inc. Publisher. Madison, Wisconsin, U.S.A.

LANGSTON, W. J. 1982. "The distribution of mercury in British estuarine sediments and its availability to deposit-feeding bivalves". *J. mar. biol. Ass.* U.K., 62: 667-684.

STEWART, J. W. B. & J. R. BETTANY. 1982. "Mercury". In: *Methods of Soil Analysis.* Part 2. *Chemical and Microbiological Properties.* 2nd ed. (Ed. A.L. PAGE, R. H. MILLER & D. R. KEENEY). 367-382. American Society of Agronomy Inc. Science Society of America Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, U.S.A.

THOMAS, R. L. 1973. The distribution of mercury in the superficial sediments of Lake Huron. *Can. J. Earth. Sci.* 10: 194-204.