V. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

V. RESULTADOS Y DICUSIONES.

1. INTRODUCCIÓN.

En este último capítulo abordaremos la exposición de los resultados obtenidos tanto en el análisis de las muestras de aguas, como en las de *balanus spp*., así como un estudio individual y comparativo de ambos.

Tanto en la exposición de los resultados como en su posterior discusión se mantendrá una diferenciación de las dos zonas objetos de estudio, nombradas con anterioridad: bahía de Cádiz y bahía de Algeciras.

Para unificar los resultados obtenidos y facilitar así su comprensión, nos valdremos del Índice de Contenido Metálico (ICM), que se calcula para cada muestra según:

$$ICM_n = \sqrt[n]{CM_1 \cdot CM_2 \cdot \cdots \cdot CM_n}$$

siendo *n*, el número de metales analizados en cada muestra y CM_i con i= 1,2…..n, las concentraciones de cada metal en la misma muestra. En nuestro caso trataremos con el índice ICM_{10} para las aguas y con el índice ICM_{11} para los *balanus spp.* ya que en el caso de estos últimos analizaremos también el contenido en hierro.

2. AGUAS.

2.1 CONSIDERACIONES GENERALES.

Los datos que a continuación se muestran han sido facilitados por el departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla.

En primer lugar, en la tabla 17, (Plan de Policía 1995 – 1998) aparecen los valores establecidos para los niveles de calidad en aguas de litorales y bahías. Estos niveles se pueden clasificar en cuatro:

Tabla 17: Niveles de calidad.

NIVEL	CALIDAD
1	Buena
2	Suficiente
3	Insuficiente
4	Mala

Para los distintos metales, los valores de calidad son los siguientes:

Tabla 18: Valores (µg/l) establecidos para los niveles de calidad de aguas de bahías.

PARÁMETRO	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Cu	<1	1 - <5	5 - 20	>20
Zn	<5	5 - <25	25 - 60	>60
Ni	<1	1 - <10	oct-25	>25
Cr(VI)	<1	1 - 2	>2 - 4	>4
Cd	<0,5	0,5 - <1,5	1,5 - 2,5	>2,5
Pb	<5	5 - <10	10 - 25	>25
As	<5	5 - <15	15 - 25	>25
Hg	<0,1	0,1 - <0,3	0,3 - 1,0	>1,0

Tomando como referencia estos límites, podremos establecer el nivel de contaminación de las bahías objetos de nuestro estudio.

A continuación se muestran los datos obtenidos del análisis de las muestras de aguas en las bahías de Cádiz y Algeciras respectivamente. Estos datos reflejan el contenido en los distintos metales analizados en las aguas de ambas bahías en cuatro muestreos a lo largo del año 2002.

Los resultados medios en cada punto de muestreo, obtenidos a partir de la media aritmética del contenido de cada metal en los cuatro muestreos anuales han sido plasmados en las tablas 19 y 20.

En estas mismas tablas se han señalado los puntos de muestreo donde se hallaron los contenidos absolutos máximos (en rojo) y mínimos (en verde) de toda la zona de estudio.

En general, los niveles de contenido metálico encontrados en las muestras de aguas de ambas bahías corresponden a los de zonas poco contaminadas. Este hecho se puede corroborar si comparamos los valores medios obtenidos en los análisis de cada metal con los límites establecidos en la tabla 18. Se comprueba que los niveles de calidad pueden ser clasificados como “buenos” o “suficientes” en todos los casos.

Centrándonos en la bahía de Cádiz, podemos decir que, en general, las mayores concentraciones de metales se encuentran en el saco interno de la bahía (CA4, CA7, CA3, CA2, CA6), debido fundamentalmente a la menor influencia de las mareas en esta área, que provoca una renovación inferior de sus aguas, lo que favorece la acumulación de metales.

En cuanto a la bahía de Algeciras, puede apreciarse un incremento de los contenidos metálicos en los puntos de muestreo próximos a la ciudad de Algeciras (AA5, AA11) y a la desembocadura del río Guadarranque (AA2, AA3, AA8) debido a la proximidad de importantes factorías industriales (central térmica, siderúrgica, petroquímica…). Si bien, los niveles de contaminación de esta bahía permanecen dentro de un rango aceptable, gracias principalmente a la alta tasa de renovación de sus aguas, debido a su proximidad al Estrecho de Gibraltar.

A continuación, se muestra la evolución de cada metal en las aguas de ambas bahías en los gráficos 18-25, a excepción de aquellos cuyas medidas se encuentran por debajo del límite de detección.

Tabla 19: Valores medios (µg/l) obtenidos en las muestras de aguas de la bahía de Cádiz.

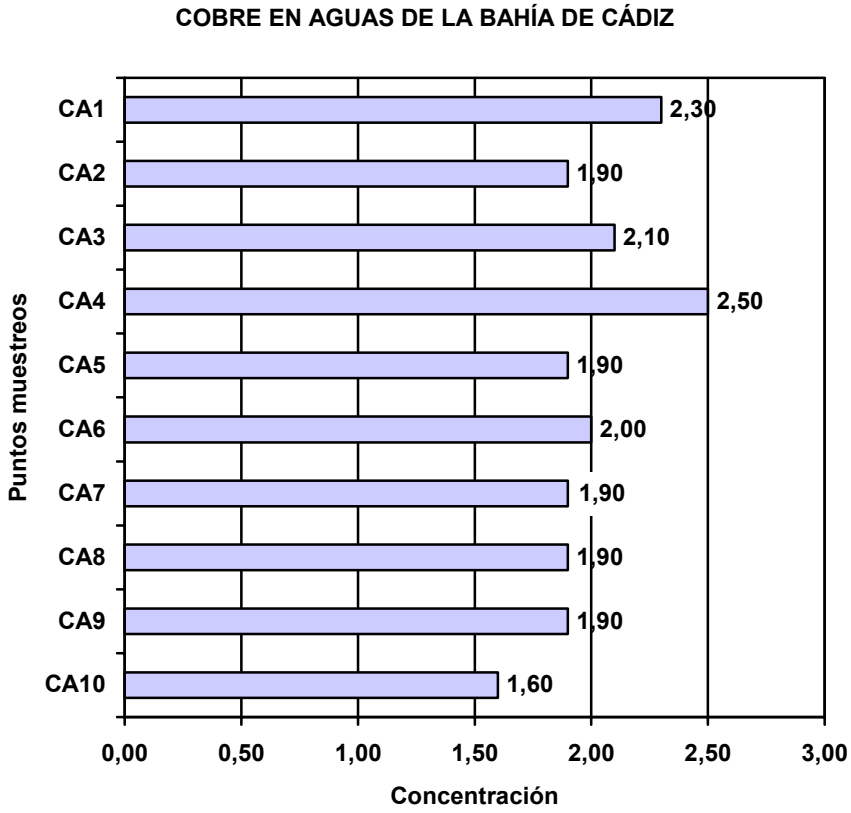
PUNTOS DE MUESTREO	METALES MEDIDOS									
	Cu	Zn	Mn	Ni	Cr(VI)	Cd	Pb	As	Hg	Ag
CA1	2,30	12,5	1,50	0,70	<0,5	0,02	<1,0	1,80	<0,1	<0,1
CA2	1,90	14,3	2,50	0,80	<0,5	0,02	<1,0	1,90	<0,1	<0,1
CA3	2,10	16,0	2,80	0,70	<0,5	0,03	<1,0	2,20	<0,1	<0,1
CA4	2,50	14,5	4,60	0,90	<0,5	0,02	<1,0	1,80	<0,1	<0,1
CA5	1,90	12,8	1,20	0,60	<0,5	0,03	<1,0	1,90	<0,1	<0,1
CA6	2,00	11,5	2,30	0,60	<0,5	0,02	<1,0	1,70	<0,1	<0,1
CA7	1,90	17,0	3,40	0,80	<0,5	0,02	<1,0	1,90	<0,1	<0,1
CA8	1,90	17,5	3,40	0,70	<0,5	0,02	<1,0	1,60	<0,1	<0,1
CA9	1,90	14,5	1,40	0,60	<0,5	0,02	<1,0	1,80	<0,1	<0,1
CA10	1,60	11,3	0,90	0,70	<0,5	0,01	<1,0	1,80	<0,1	<0,1
VALOR MEDIO	2.00	14.2	2.40	0.70	<0.5	0.02	<1.0	1.80	<0.1	<0.1

NOTA: los valores que aparecen precedidos por el signo < indican el límite de detección del elemento correspondiente.

Tabla 20: Valores medios (µg/l) obtenidos en las muestras de aguas de la bahía de Algeciras.

PUNTOS DE MUESTREO	METALES MEDIDOS									
	Cu	Zn	Mn	Ni	Cr(VI)	Cd	Pb	As	Hg	Ag
AA1	0,70	10,5	0,80	0,60	<0,5	0,02	<1,0	1,80	<0,1	<0,1
AA2	0,80	18,0	0,90	0,80	<0,5	0,01	<1,0	1,60	<0,1	<0,1
AA3	0,80	14,0	1,20	0,80	<0,5	0,02	<1,0	1,70	<0,1	<0,1
AA4	1,00	13,0	0,80	0,90	<0,5	0,01	<1,0	1,70	<0,1	<0,1
AA5	1,50	24,3	2,60	0,80	<0,5	0,02	<1,0	1,70	<0,1	<0,1
AA6	0,80	15,5	0,80	0,70	<0,5	0,02	<1,0	1,90	<0,1	<0,1
AA7	0,50	12,8	0,70	0,70	<0,5	0,01	<1,0	1,60	<0,1	<0,1
AA8	0,70	8,80	0,90	0,80	<0,5	0,02	<1,0	2,10	<0,1	<0,1
AA9	0,80	17,8	1,40	0,80	<0,5	0,02	<1,0	1,60	<0,1	<0,1
AA10	0,70	18,3	1,10	0,50	<0,5	0,04	<1,0	1,50	<0,1	<0,1
AA11	0,80	19,8	1,50	0,60	<0,5	0,04	<1,0	1,80	<0,1	<0,1
AA12	0,70	17,3	0,90	0,60	<0,5	0,02	<1,0	1,60	<0,1	<0,1
AA13	0,80	13,8	1,40	0,50	<0,5	0,02	<1,0	1,70	<0,1	<0,1
VALOR MEDIO	0,80	15,7	1,20	0,70	<0,5	0,02	<1,0	1,70	<0,1	<0,1

NOTA: los valores que aparecen precedidos por el signo < indican el límite de detección del elemento correspondiente.



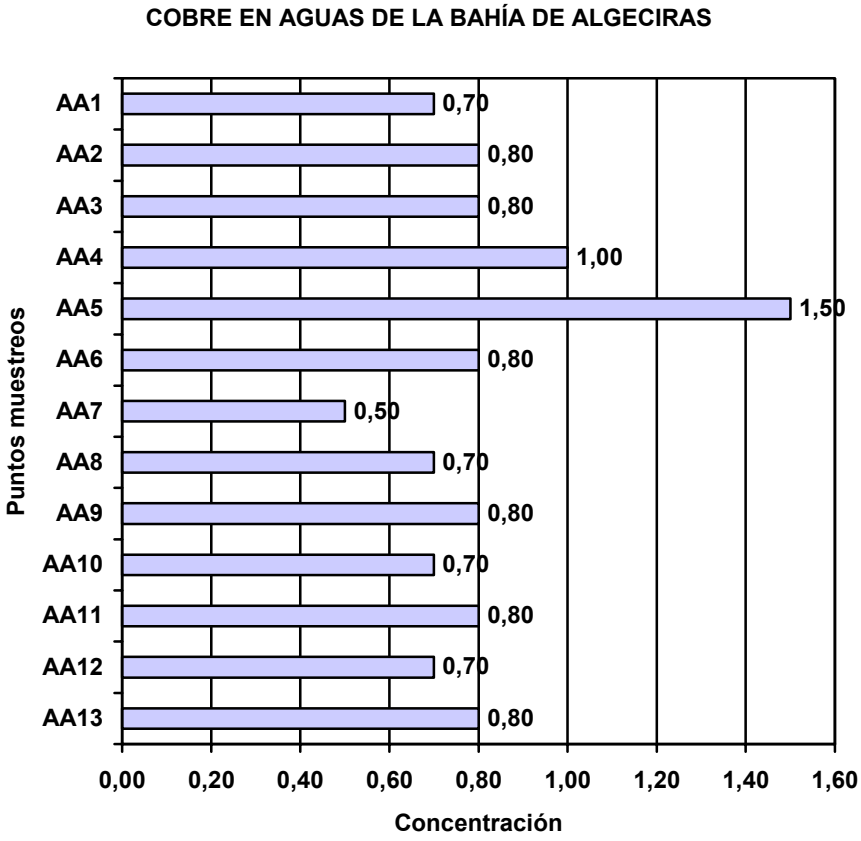
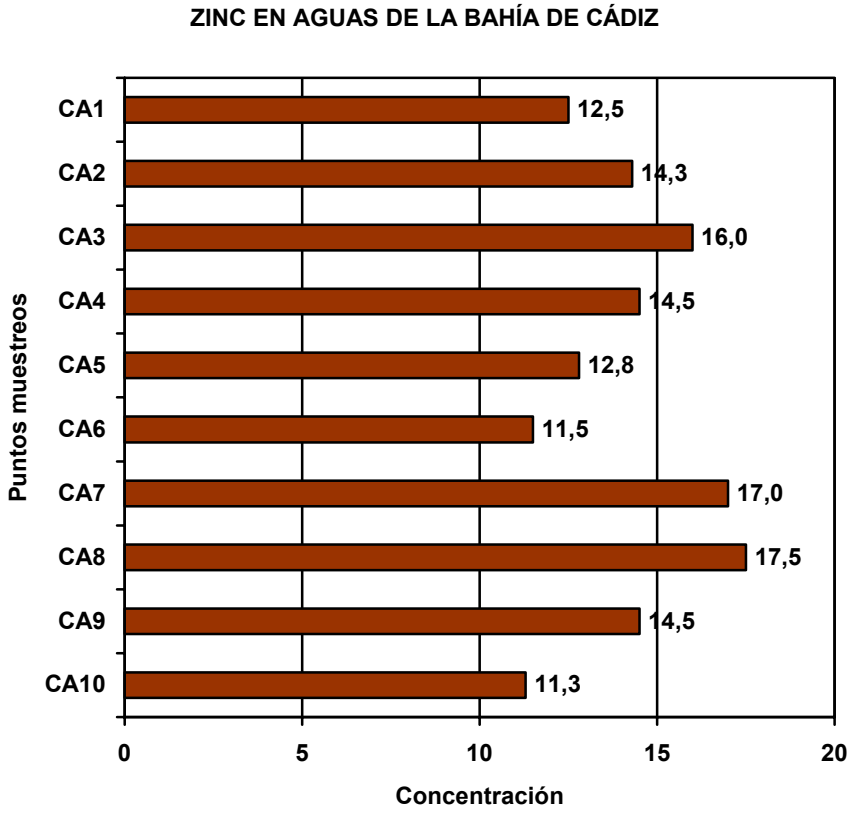


Figura 18: Concentraciones (µg/l) medias de cobre en aguas.



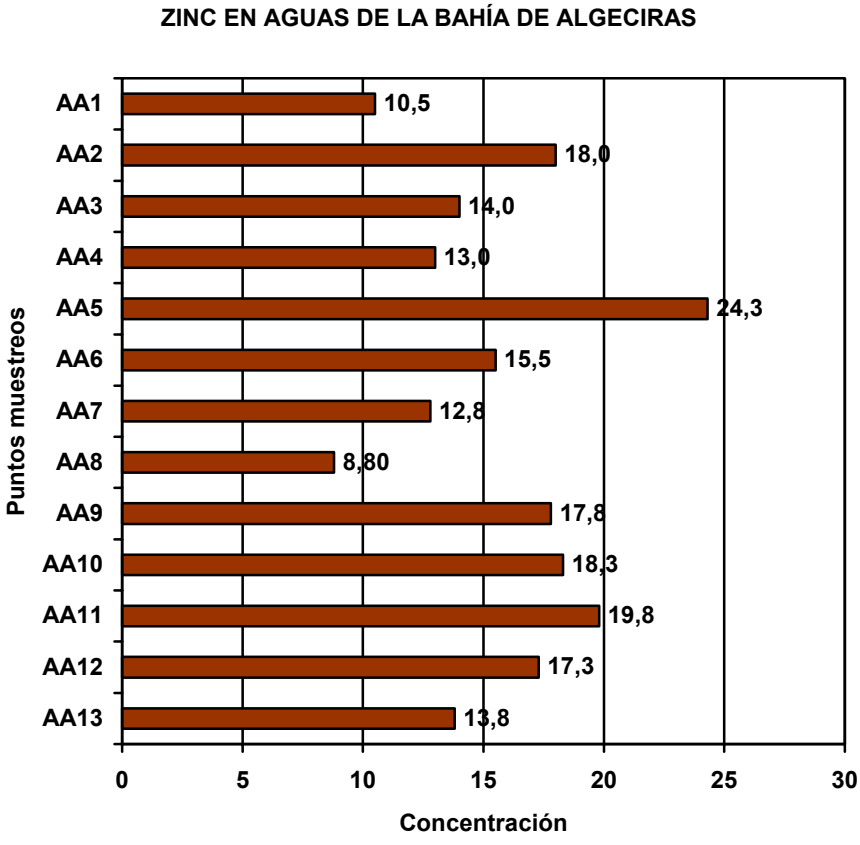


Figura 19: Concentraciones (µg/l) medias de zinc en muestras de aguas.

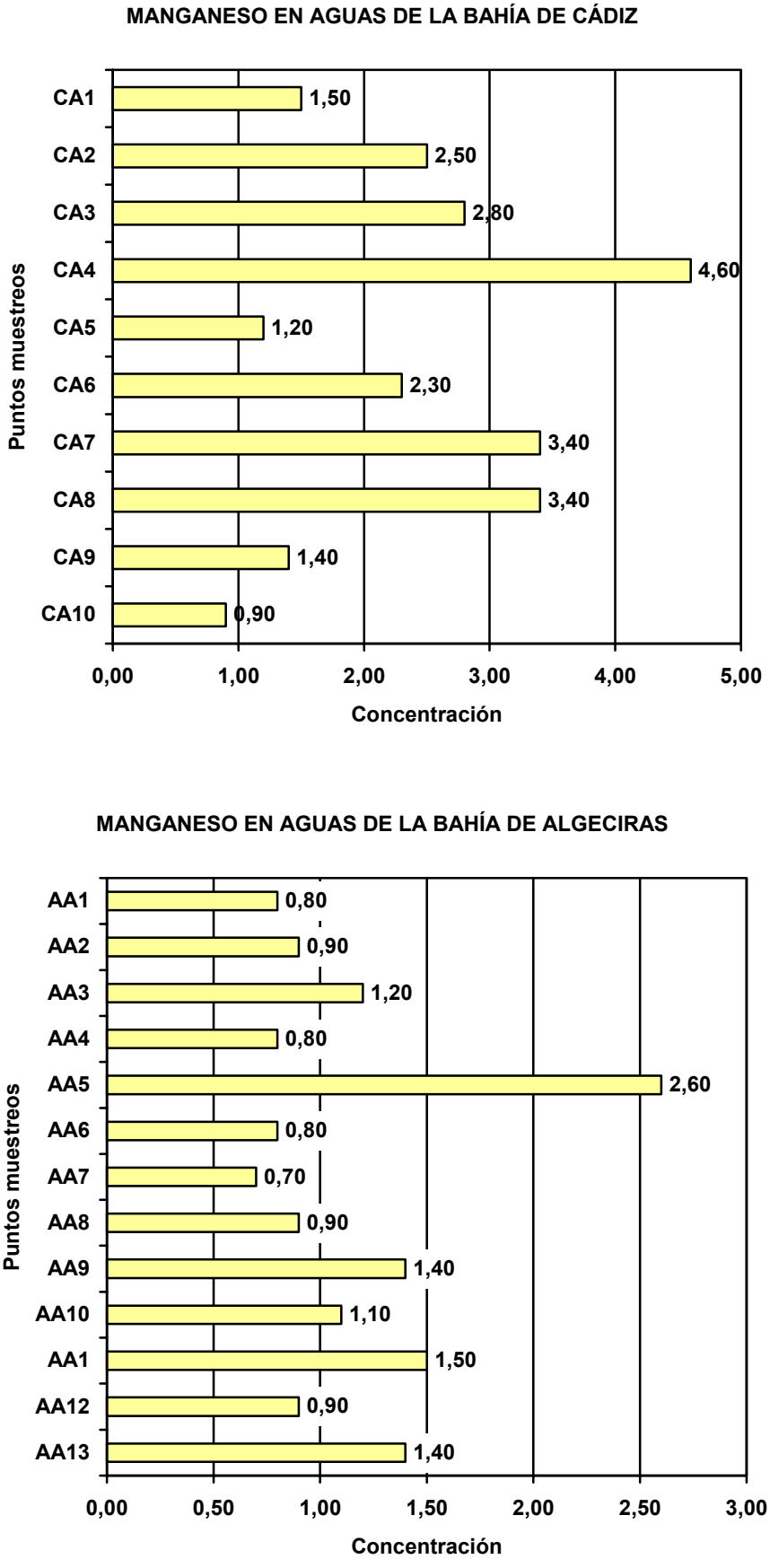
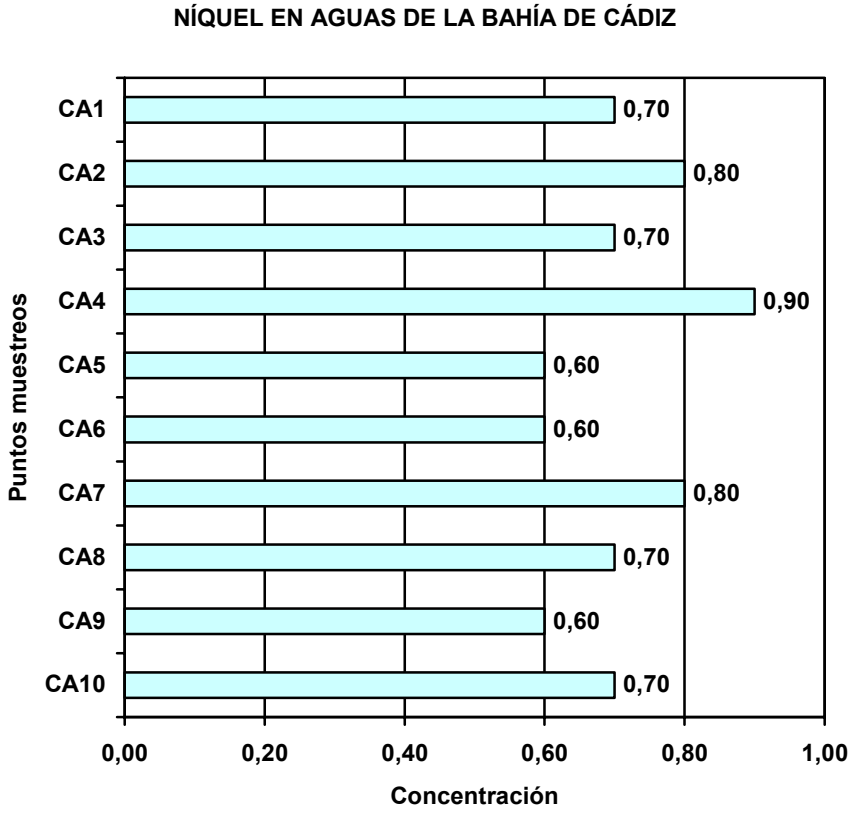


Figura 20: Concentraciones (µg/l) medias de manganeso en aguas.



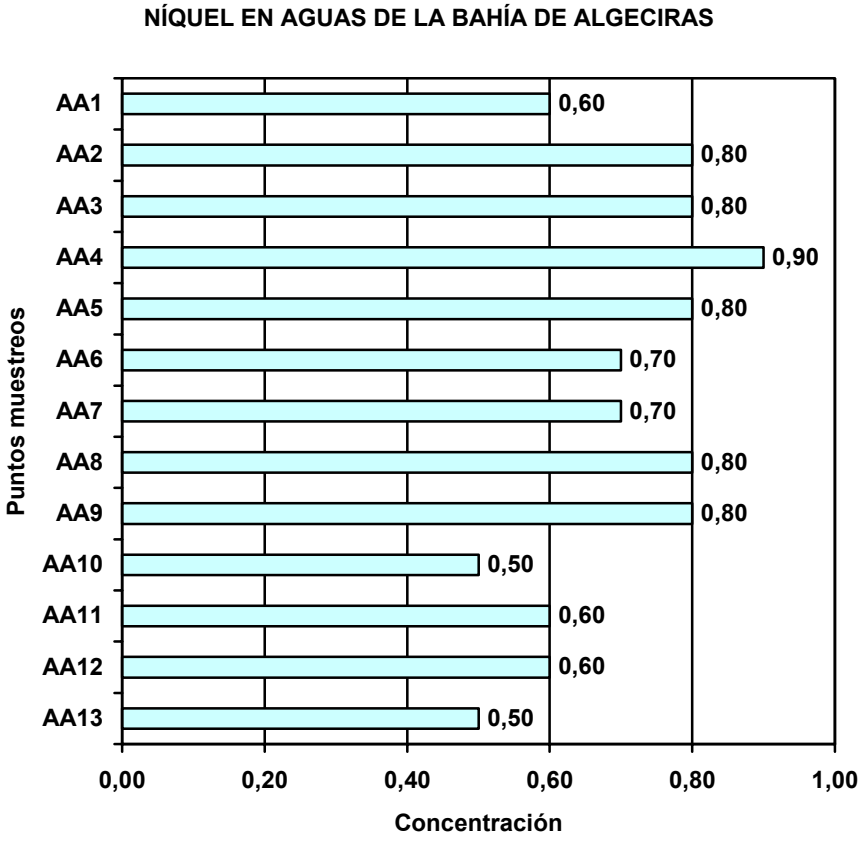
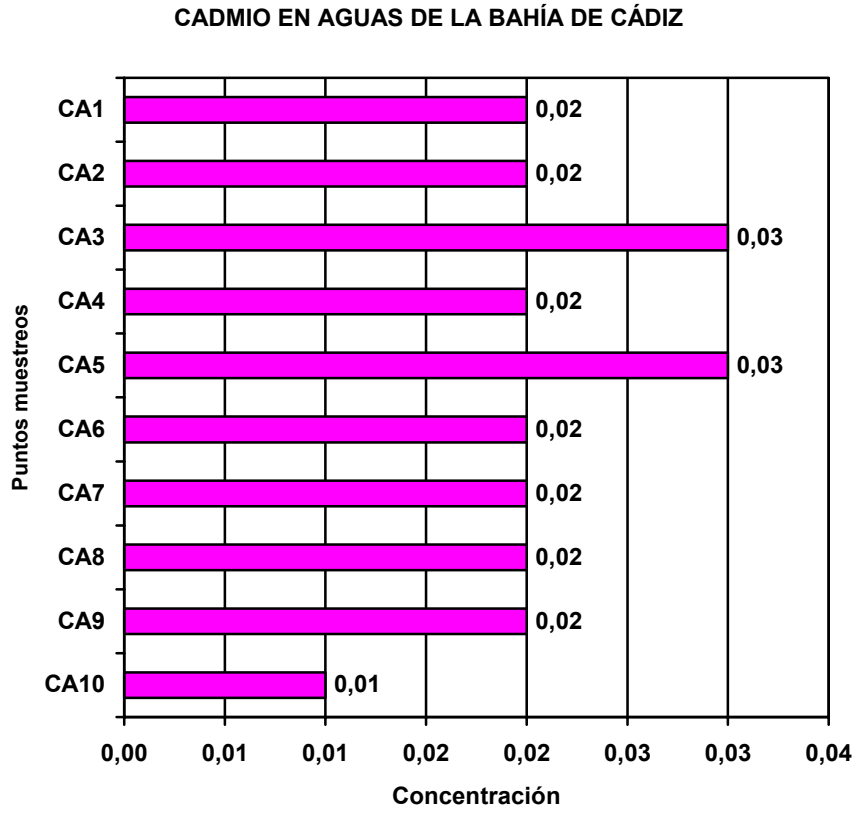


Figura 21: Concentraciones (µg/l) medias de níquel en muestras de aguas.



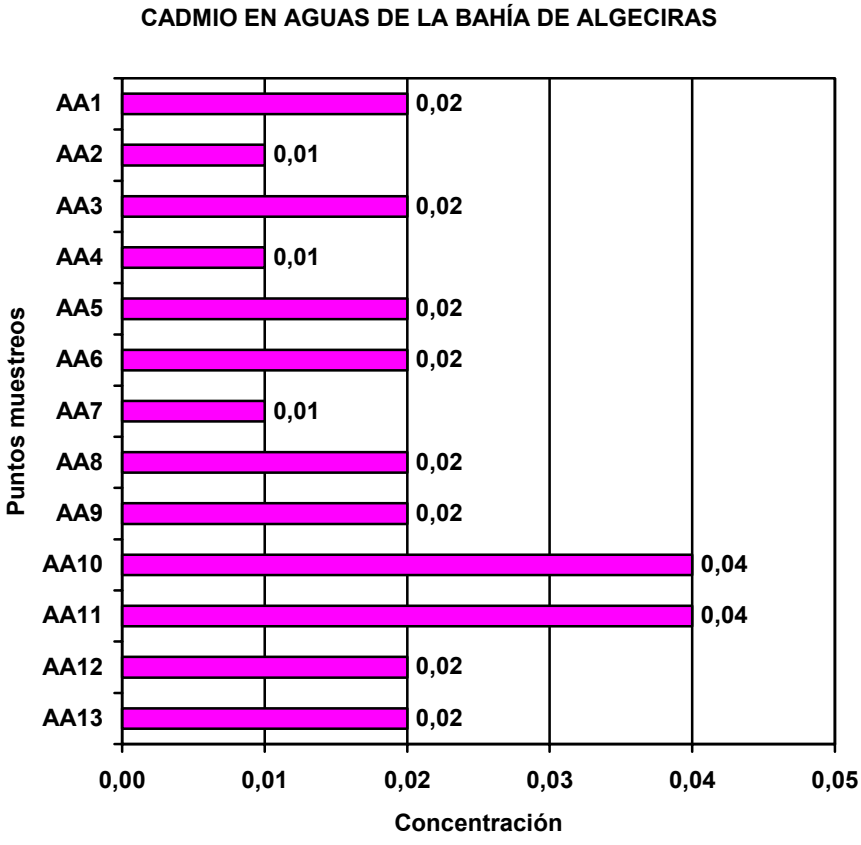
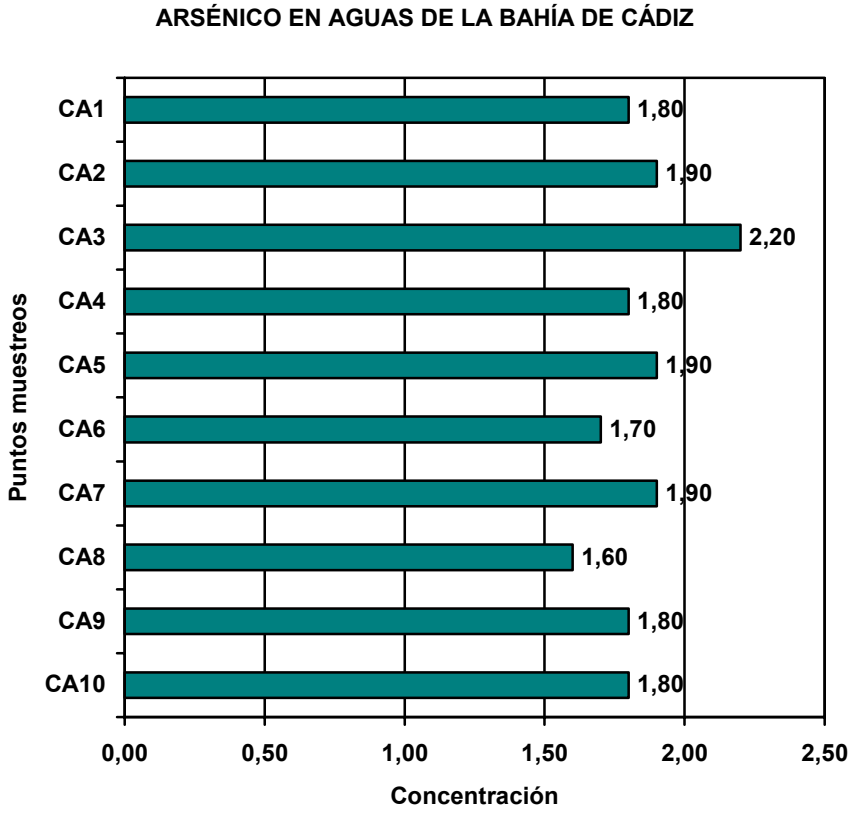


Figura 22: Concentraciones (µg/l) medias de cadmio en muestras de aguas.



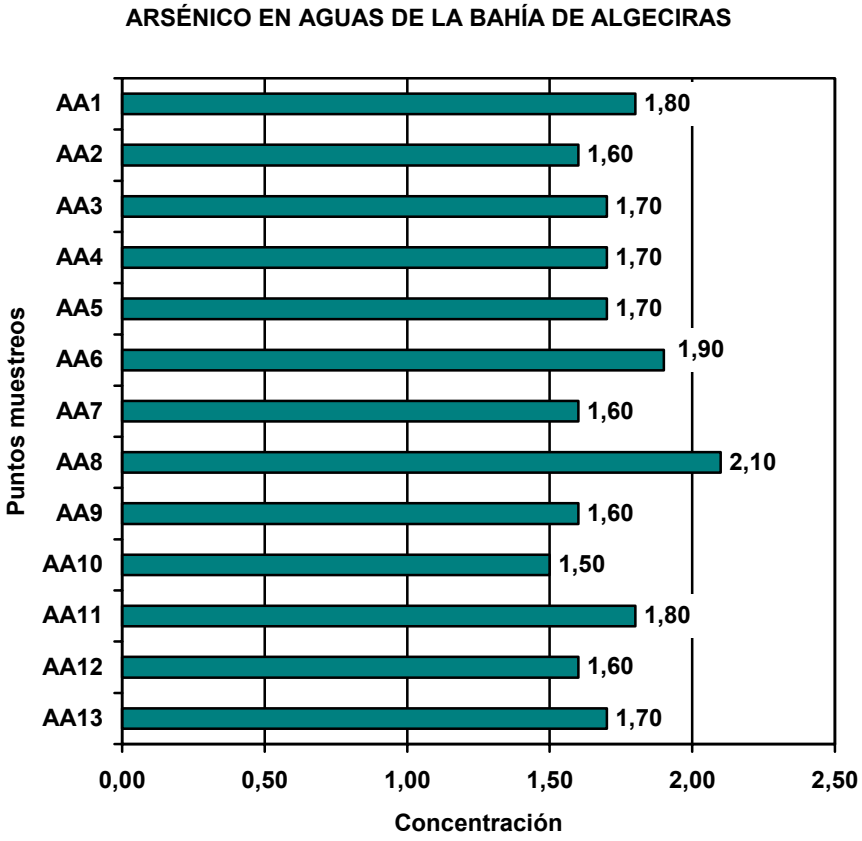


Figura 23: Concentraciones (µg/l) medias de arsénico en muestras de aguas.

La media del contenido en **cobre** de la bahía de Cádiz es de 2 µg/l, muy superior a la de la bahía de Algeciras, de 0.8 µg/l. Puede apreciarse también que el punto donde se alcanza la máxima concentración en cobre de ambas zonas es el CA4 con 2.5 µg/l, hecho fácilmente explicable, puesto que se encuentra situado en las cercanías de una de las zonas más industrializadas de esta área, como es el municipio de Puerto Real, con el agravante, de localizarse en el saco interno de la bahía.

En cuanto al **zinc**, podemos afirmar que se trata de uno de los metales con mayor concentración en las zonas bajo estudio, siendo la media de la bahía de Cádiz de 14.2 µg/l y de la bahía de Algeciras de 15.7 µg/l. En este caso es en ésta última donde se alcanza el valor más alto con diferencia (24.5 µg/l), en el punto AA5, situado en las proximidades del núcleo de Algeciras, donde se encuentra ubicado un importante centro industrial, además de producirse grandes vertidos del núcleo urbano. Esta elevada concentración de zinc se aproxima al nivel de calidad 3 ("insuficiente") establecido según la tabla 17 en 25 µg/l.

El contenido medio de **manganeso** es superior en la bahía de Cádiz, con un valor de 2.4 µg/l, siendo el de la bahía de Algeciras de 1.2 µg/l. Al igual que en el caso del cobre, el valor máximo vuelve a alcanzarse en el punto CA4 (4.6 µg/l), próximo a la localidad de Puerto Real. Por el contrario, los valores más bajos se han obtenido en la bahía de Algeciras, en los puntos AA1, AA6 y AA7, en la zona cercana a La Línea, debido a que las empresas ubicadas en esta área no son una fuente importante de vertidos metálicos.

En el caso del **níquel**, podemos afirmar que el índice de contaminación de las aguas de ambas bahías en este metal es muy bajo (nivel 1), siendo la media de las dos de 0.7 µg/l. Las zonas con menor contenido en níquel son Vistahermosa (CA9) en la bahía de Cádiz y la Ensenada de Getares (AA13) en la bahía de Algeciras.

Los contenidos de **cromo (VI), plomo, mercurio y plata** encontrados en el análisis de las aguas son inferiores a los límites de detección respectivos de cada elemento, como se indica en las tablas 19 y 20.

En el caso del **cadmio,** las concentraciones halladas en ambas bahías proporcionan una media común de 0.02 µg/l, valor muy inferior a los 0.5 µg/l donde está establecido el límite superior del nivel 1 de calidad. No obstante, y aunque existe bastante homogeneidad en los resultados obtenidos, podemos destacar un par de puntos en la bahía de Algeciras donde la concentración de cadmio es ligeramente superior a la media. Estos puntos (AA10 y AA11, con 0.04 µg/l cada uno) se encuentran situados entre dos importantes zonas industriales, como son Algeciras y la desembocadura del río Palmones.

Por último, las concentraciones medias de **arsénico** en las bahías de Cádiz y Algeciras son muy similares, siendo respectivamente, de 1.8 µg/l y 1.7µg/l. Los puntos más contaminados de este elemento en la bahía gaditana son los situados en el saco interno de la bahía (CA2, CA3, CA7), próximos a los municipios de Cádiz y San Fernando, donde se encuentran ubicadas importantes empresas industriales como CASA, Astilleros, Ethil…. Por la misma razón, los puntos con mayor presencia de arsénico en la bahía de Algeciras son los más cercanos a la localidad de San Roque y la desembocadura del río Guadarranque (AA8, AA3).

2.2 ÍNDICE DE CONTENIDO METÁLICO.

En este apartado compararemos las diferentes concentraciones en metales de las aguas de las dos bahías empleando el índice de contenido metálico. El índice con el que vamos a trabajar será el ICM_{10} por ser diez los metales analizados (Cu, Zn, Mn, Ni, Cr(VI), Cd, Pb, As, Hg, y Ag).

A continuación se muestran unos gráficos en los que aparece la evolución de dicho índice en los distintos puntos de muestreo tanto de la bahía de Cádiz como la de Algeciras.

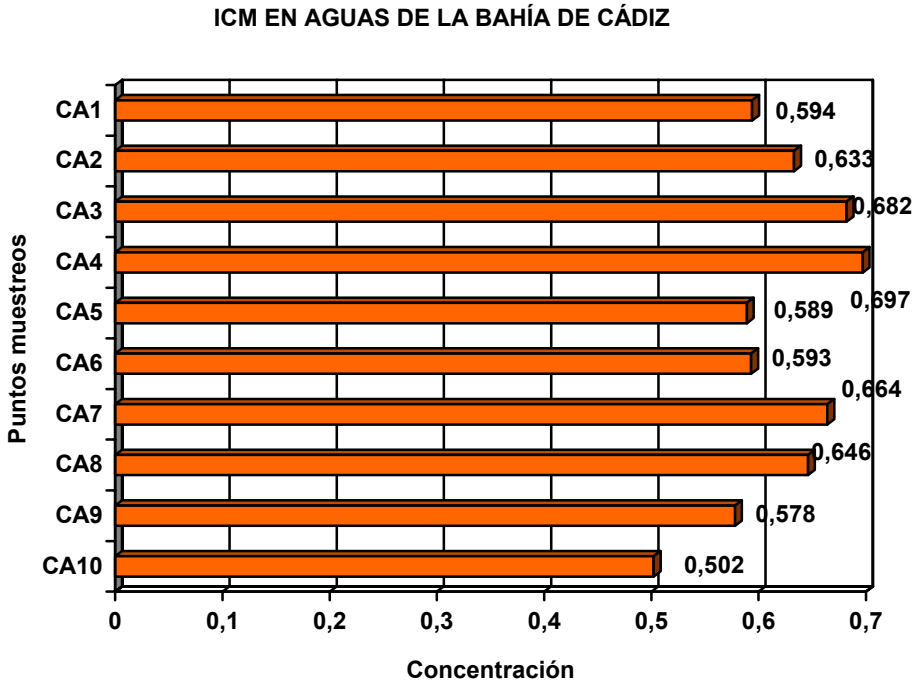


Figura 24: ICM_{10} en aguas de la bahía de Cádiz.

Podemos observar en la figura 24 como el mayor índice metálico se obtiene en el punto CA4 (ICM_{10}= 0.697) situado en las cercanías de Puerto Real. Este hecho debido a que se encuentra próximo a una zona con importantes vertidos industriales y además con una baja renovación de las aguas al estar en la parte más cerrada de la bahía, lo que impide la dispersión de los metales. Este punto está seguido de cerca por otros dos (CA7 y CA3) ubicados también en el saco interno de la bahía.

Por el contrario, las zonas que presentan un menor índice metálico, y por tanto, una menor contaminación, son las representadas por los puntos CA10 (ICM_{10} = 0.502), CA9 (ICM_{10} =0.578) y CA5 (ICM_{10} =0.589) gracias a que la cercanía a mar abierto permite que las mareas dispersen los metales acumulados, hecho bastante importante, sobretodo en el punto CA5 donde, de no producirse esta renovación de las aguas, existiría una elevada contaminación de las mismas debido a la cercanía de un importante núcleo poblacional como es la ciudad de Cádiz.

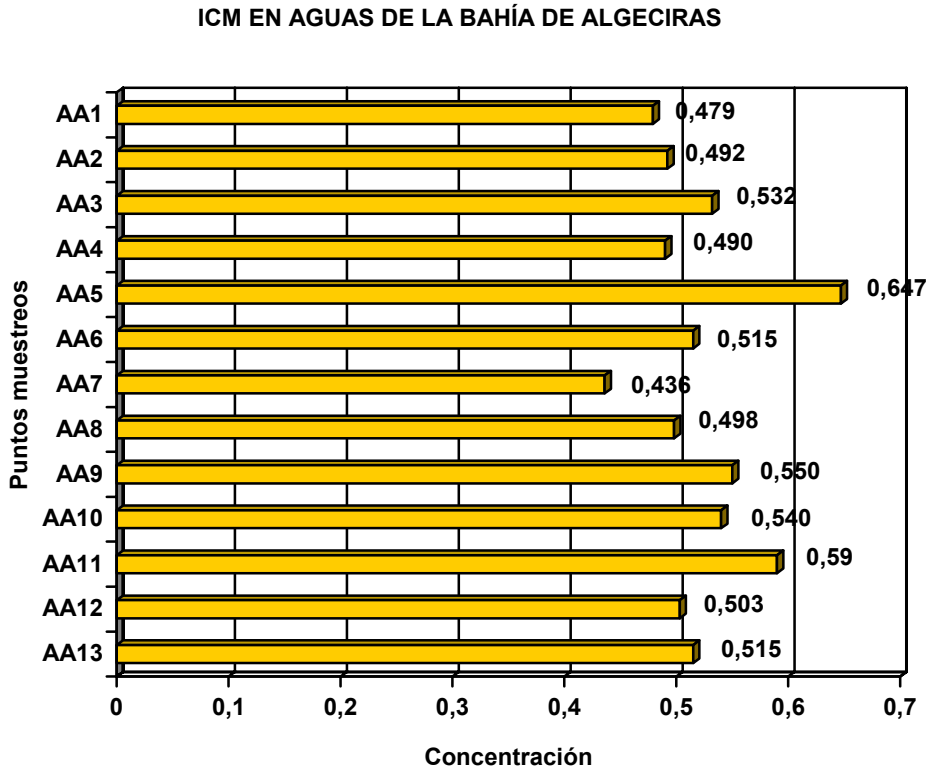


Figura 25: ICM_{10} en aguas de la bahía de Algeciras.

En el caso de la bahía de Algeciras el valor máximo del ICM_{10} se alcanza en el punto AA5, resultado predecible, ya que este punto se encuentra situado en las inmediaciones de la ciudad de Algeciras, donde se sitúa uno de los polos industriales más importantes del sur de la península. El resto de los puntos presentan valores inferiores a éste, si bien cabe destacar también los puntos AA11 (ICM_{10} = 0.590), AA10 (ICM_{10} = 0.540) y AA9 (ICM_{10} = 0.550), cercanos al anterior e influidos también por los vertidos de otra zona industrial de importancia como es la desembocadura del río Palmones.

Los puntos que representan la zona más limpia de la bahía son AA7 (ICM_{10} = 0.436) y AA1 (ICM_{10} = 0.479), por ser ésta una zona con poca actividad industrial y pequeños núcleos poblacionales.

Por último, y para dar una visión global y comparativa del contenido en metales de ambas bahías, según el análisis de las muestras de aguas, mostramos un último gráfico con los índices metálicos de las dos bahías.

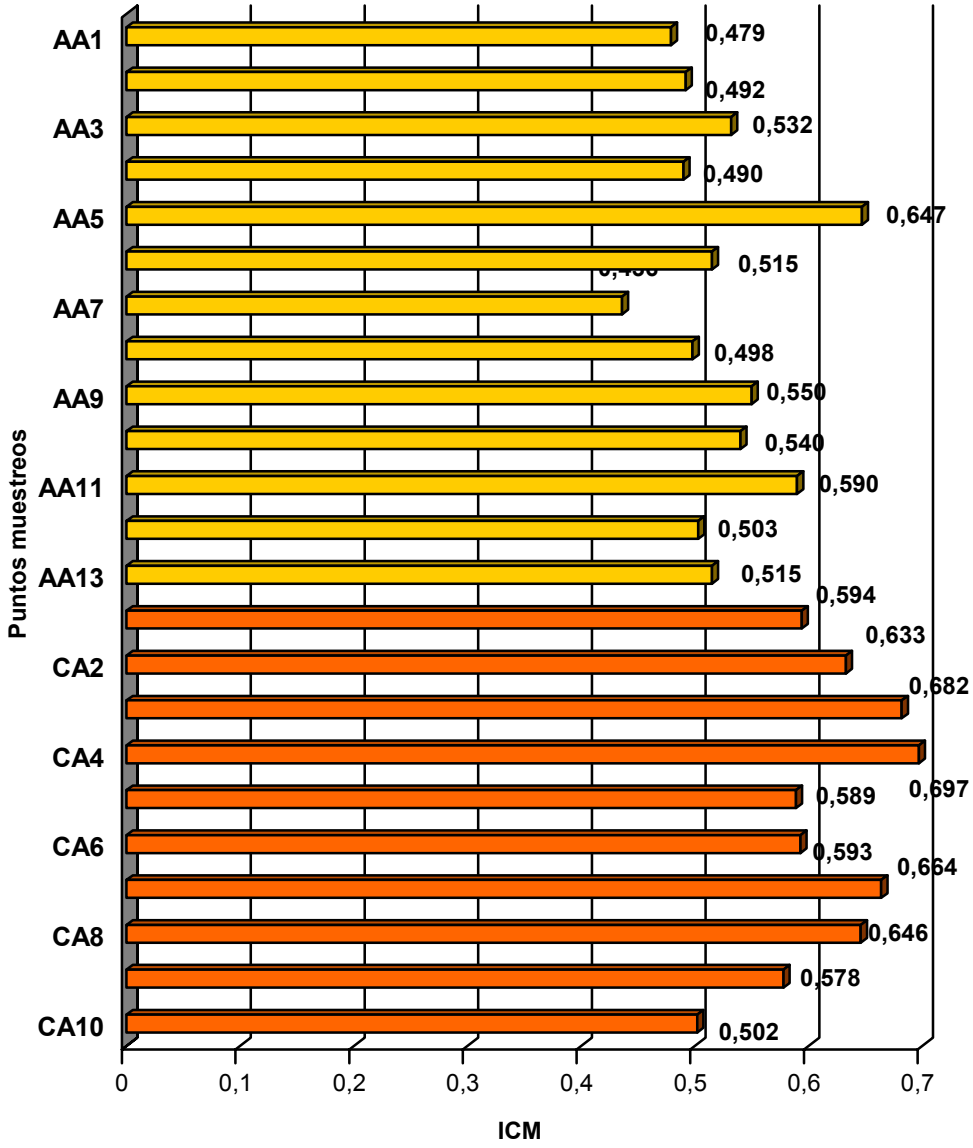
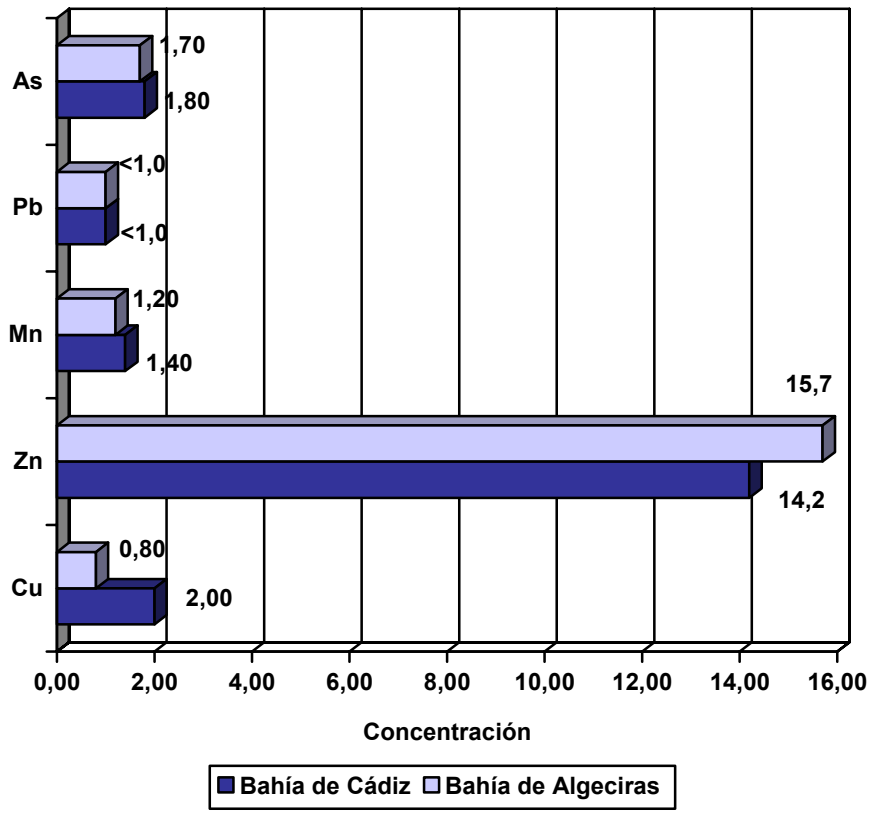


Figura 26: Gráfico comparativo de los ICM_{10} de las dos bahías.

En general, podemos afirmar que ambas bahías tienen bajos contenidos metálicos, si bien la bahía de Cádiz presenta valores ligeramente superiores, debido fundamentalmente a la mayor estanqueidad de las aguas en esta zona.

2.3 ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS.

En este apartado vamos a comparar mediante gráficos las concentraciones de los diferentes metales en las dos bahías. Para ello trabajaremos con los valores medios de cada metal obtenidos de la media geométrica de las concentraciones existentes en todos los puntos de muestreo de cada una de las bahías.



Figuras 27: Comparación de concentraciones (µg/l) en ambas bahías.

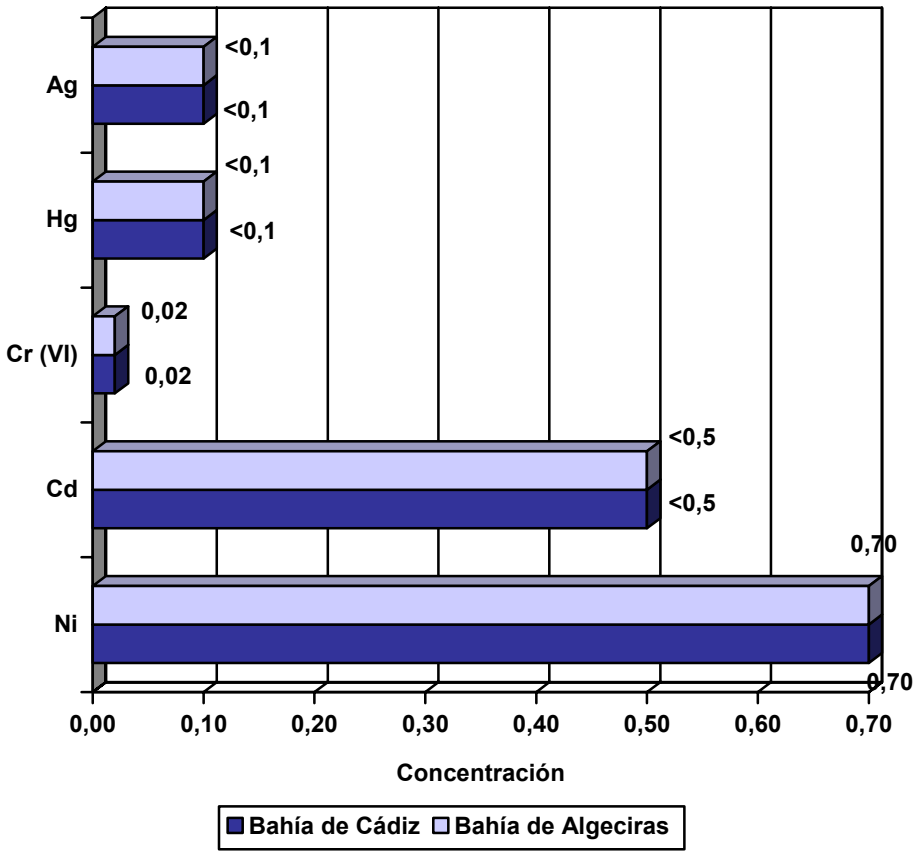


Figura 28: Comparación de concentraciones (µg/l) de ambas bahías.

Podemos observar que los valores medios para cada metal son muy similares en las dos bahías, con excepción del cobre, para el que existe una diferencia significativa en las dos bahías, siendo la concentración en la bahía de Cádiz un 60% mayor que en la bahía de Algeciras. Además de este hecho, algunos de los elementos presentan concentraciones muy por encima del resto, como es el caso del zinc y en menor medida del arsénico.

3. BALANUS SPP.

3.1 CONSIDERACIONES GENERALES.

En este primer apartado se proporcionan los datos obtenidos en el laboratorio del análisis de las muestras de *balanus spp.* En este caso se han recogido muestras en cuatro puntos de la bahía de Cádiz y en cinco de la Bahía de Algeciras.

En las tablas 21 y 22 aparecen los valores medidos de cada metal en cada uno de los puntos de muestreo. Las muestras fueron analizadas por duplicado, por lo que los valores de las tablas se obtuvieron de la media aritmética de ambas medidas en cada metal. Se encuentran marcados en rojo y verde respectivamente, los valores máximos y mínimos absolutos en la zona de estudio.

A partir del contenido de las tablas 20 y 21 podemos afirmar que los valores máximos se encuentran repartidos entre ambas bahías destacando el punto AB5, zona cercana a la ciudad de Algeciras, que como ya se ha comentado, es una importante fuente de vertidos tanto industriales como urbanos, y el punto CB4, correspondiente a la parte más interna de la bahía de Cádiz.

Por el contrario, podemos encontrar en la bahía algecireña la mayor parte de los valores mínimos de toda el área bajo estudio, centrados entre los puntos AB1 y AB2, es decir, la zona más oriental de la bahía, que además, es la menos industrializada.

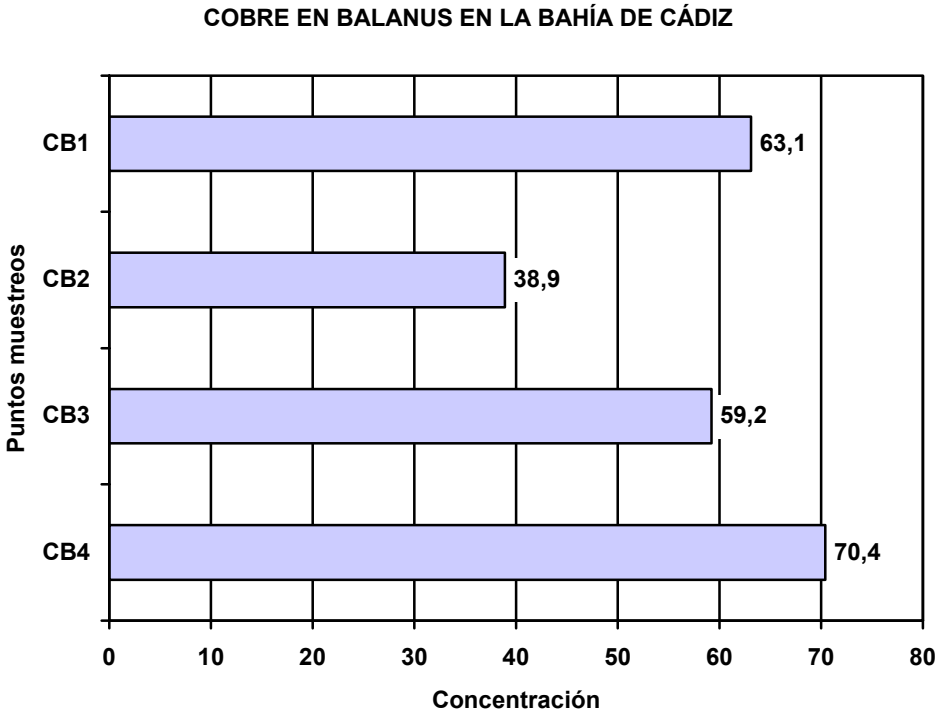
A continuación se muestra un estudio gráfico de la evolución de los diferentes metales en las dos bahías.

Tabla 21: Valores medios (mg/kg) obtenidos en el análisis de *balanus spp.* en la bahía de Cádiz.

PUNTOS DE MUESTREO	ELEMENTOS MEDIDOS										
	Cu	Zn	Mn	Ni	Cr (VI)	Cd	Pb	As	Hg	Ag	Fe
CB1	63.1	1295	22,8	0,74	1,12	0,60	0,48	1,82	0,032	0,56	366
CB2	38.9	757	22,7	1,06	1,17	0,41	0,73	2,05	0,052	0,31	481
CB3	59.2	1096	27,4	1,03	1,36	0,56	0,77	2,51	<0,01	0,40	430
CB4	70.4	1571	27,8	1,01	0,99	0,61	0,63	3,15	0,088	0,39	364
VALOR MEDIO	57.9	1180	25,2	0,96	1,16	0,54	0,65	2,38	0,046	0,42	410

Tabla 22: Valores medios (mg/kg) obtenidos en el análisis de *balanus spp.* en la bahía de Algeciras.

PUNTOS DE MUESTREO	ELEMENTOS MEDIDOS										
	Cu	Zn	Mn	Ni	Cr (VI)	Cd	Pb	As	Hg	Ag	Fe
AB1	24.9	276	6,64	1,02	0,63	0,27	0,39	1,93	0,051	2,06	176
AB2	23.6	213	6,54	0,67	0,61	0,61	0,26	2,14	<0,01	0,72	202
AB3	29.0	206	32,0	1,93	1,62	0,39	0,53	2,59	0,049	0,49	317
AB4	32.4	373	20.0	6,44	8,93	0,64	0,58	2,33	0,060	0,74	320
AB5	62.0	1043	38,4	1,31	0,98	0,89	1,39	1,91	0,024	1,98	315
VALOR MEDIO	34.4	422	20,7	2,27	2,56	0,56	0,63	2,18	0,039	1,20	266



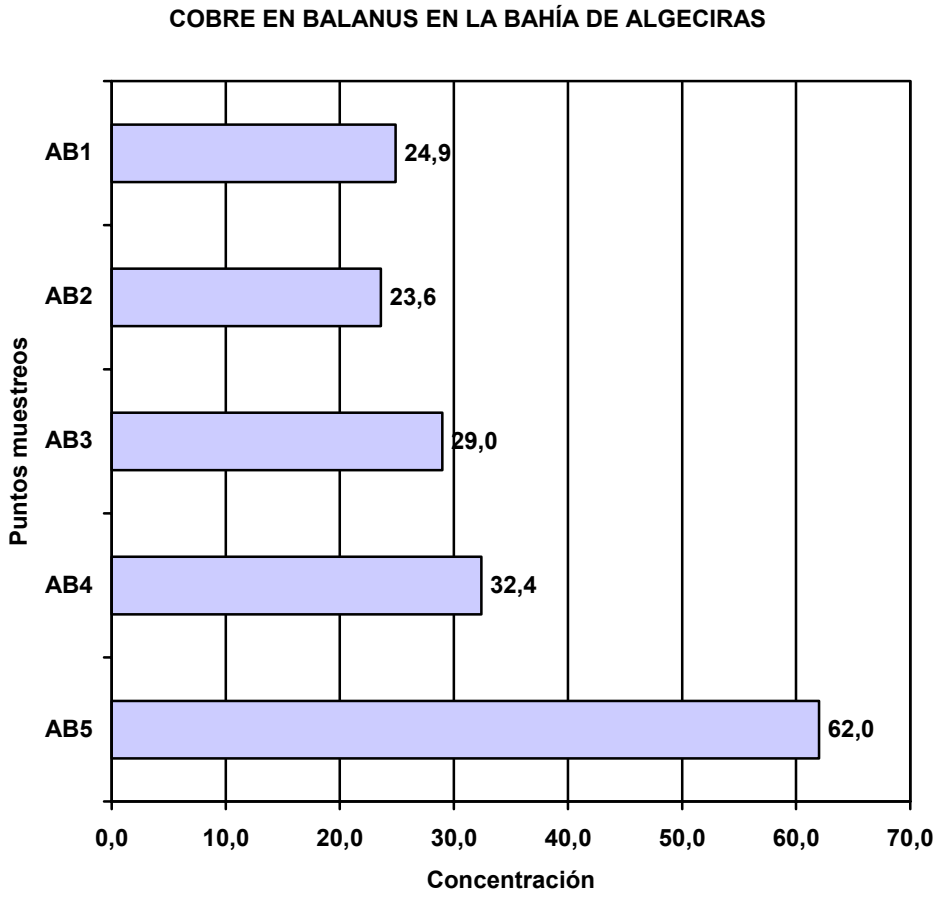


Figura 29: Concentraciones (mg/kg) medias de cobre en *balanus spp.*

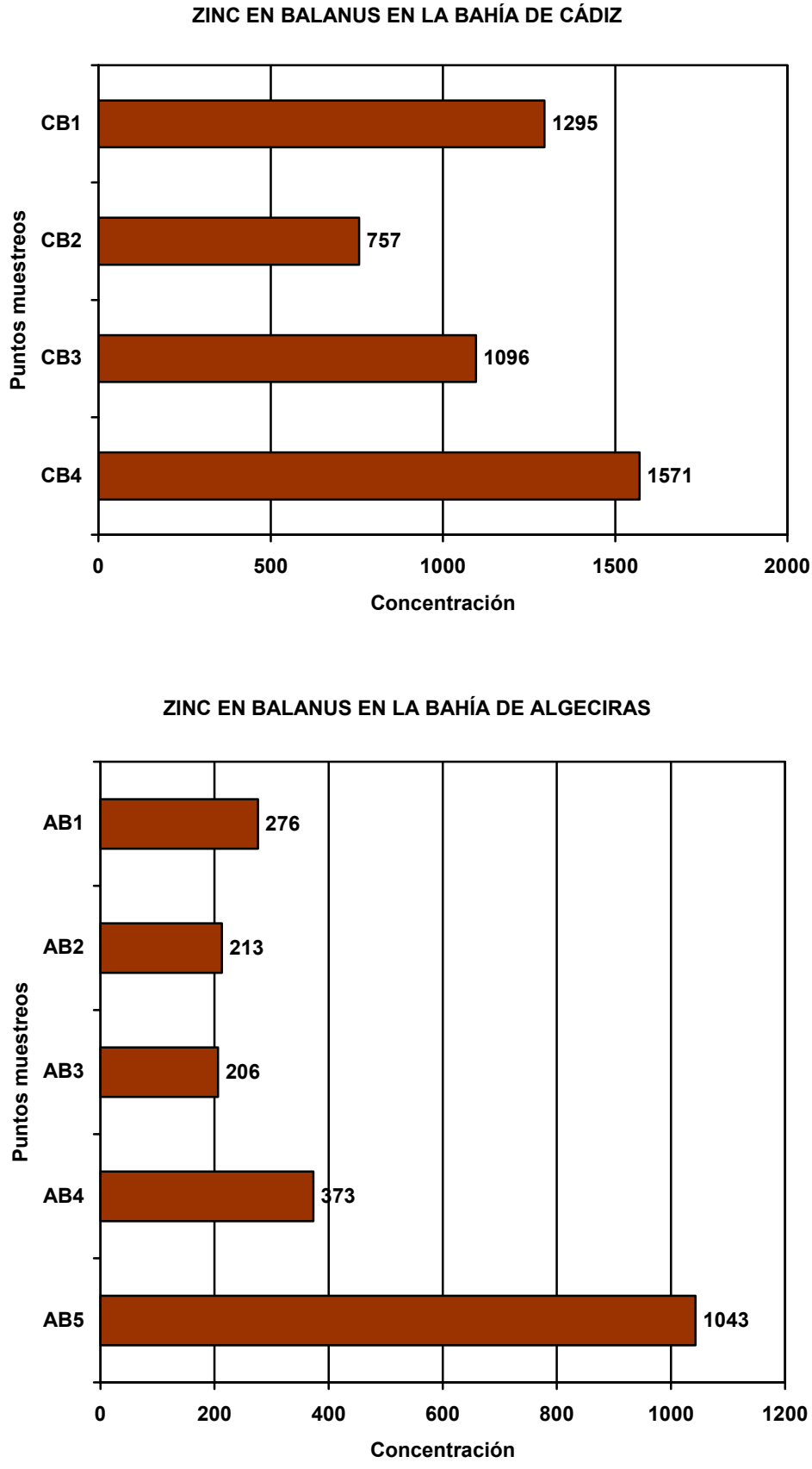


Figura 30: Concentraciones (mg/kg) medias de zinc en *balanus spp.*

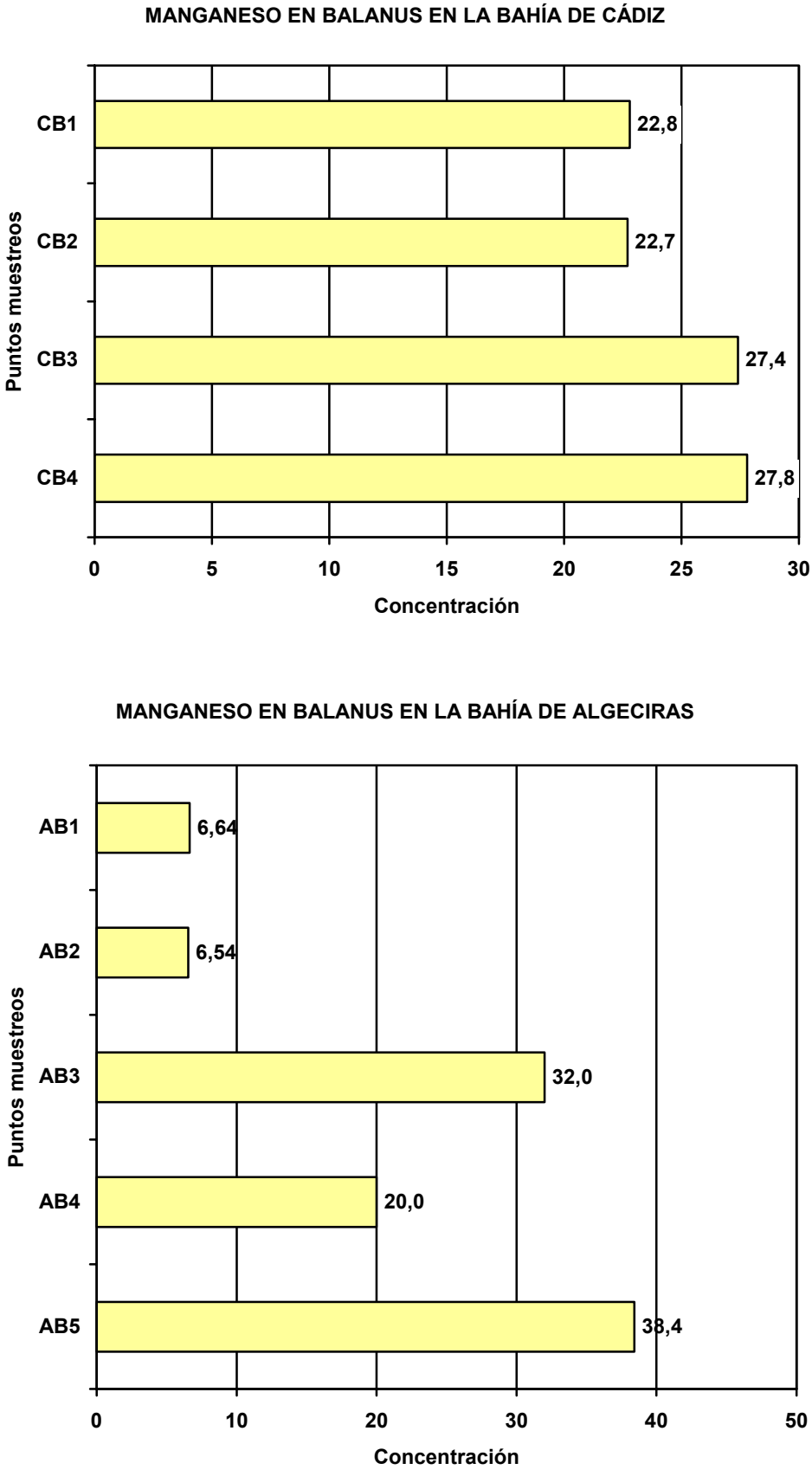
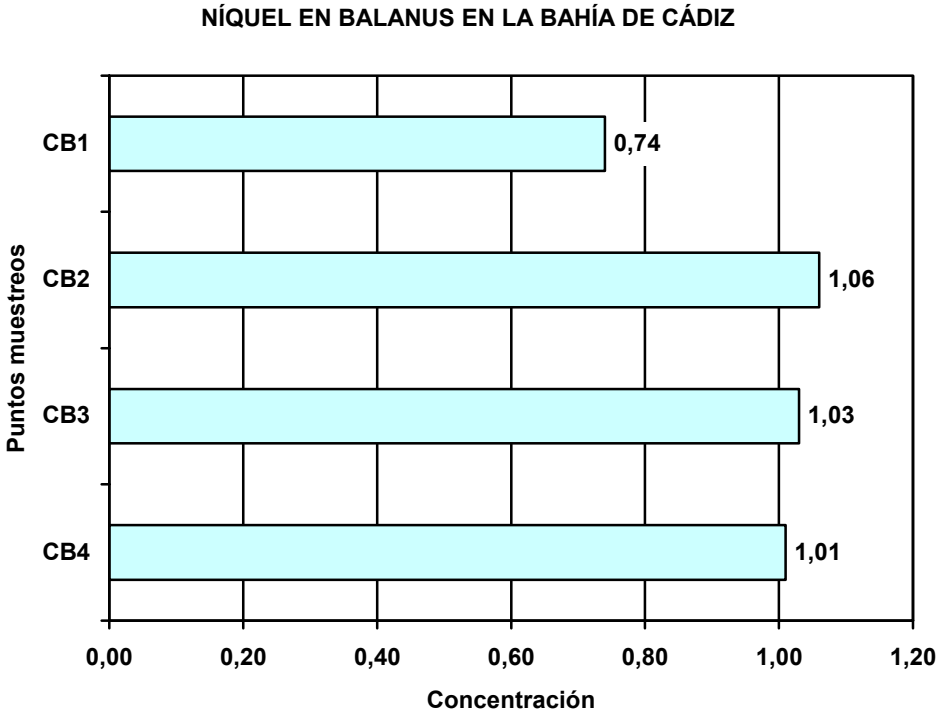


Figura 31: Concentraciones (mg/kg) medias de manganeso en *balanus spp.*



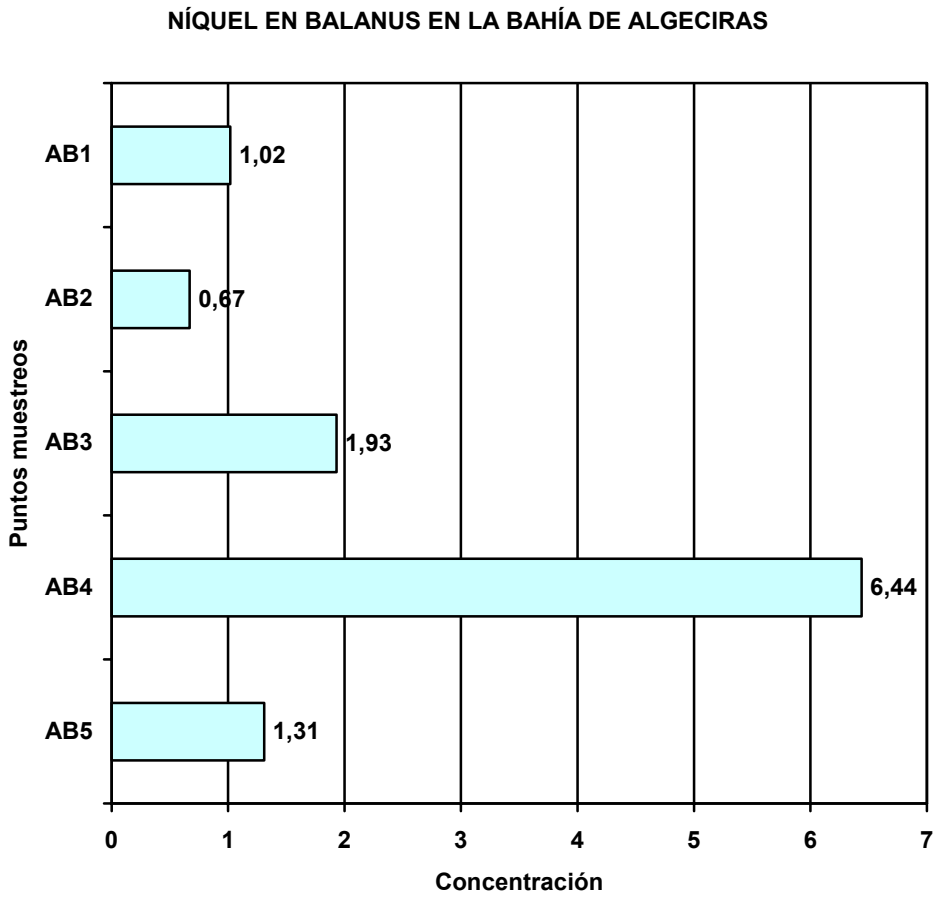
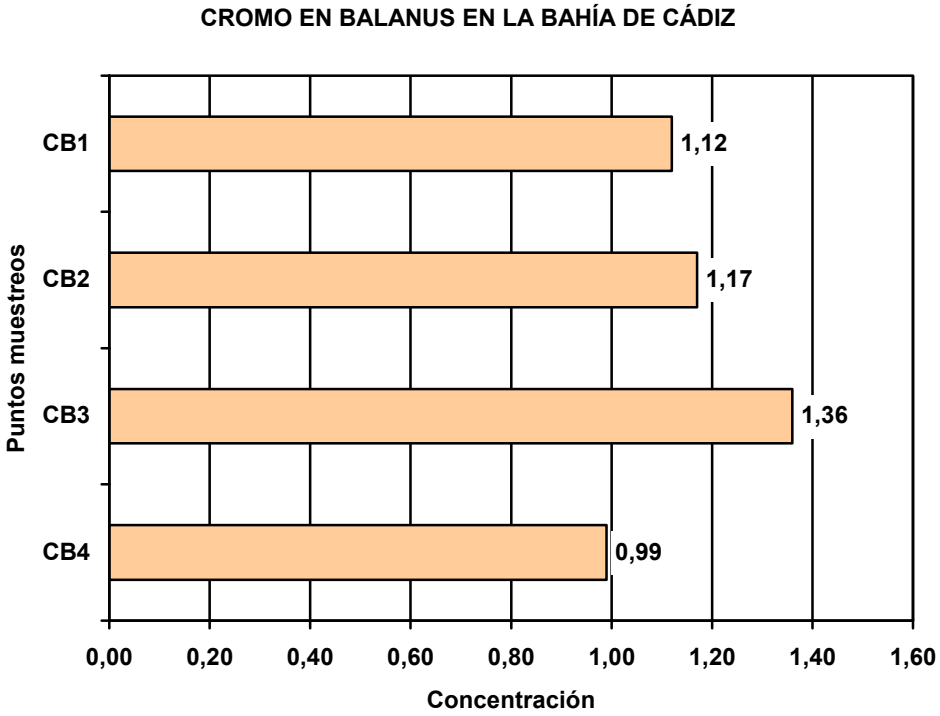


Figura 32: Concentraciones (mg/kg) medias de níquel en *balanus spp.*



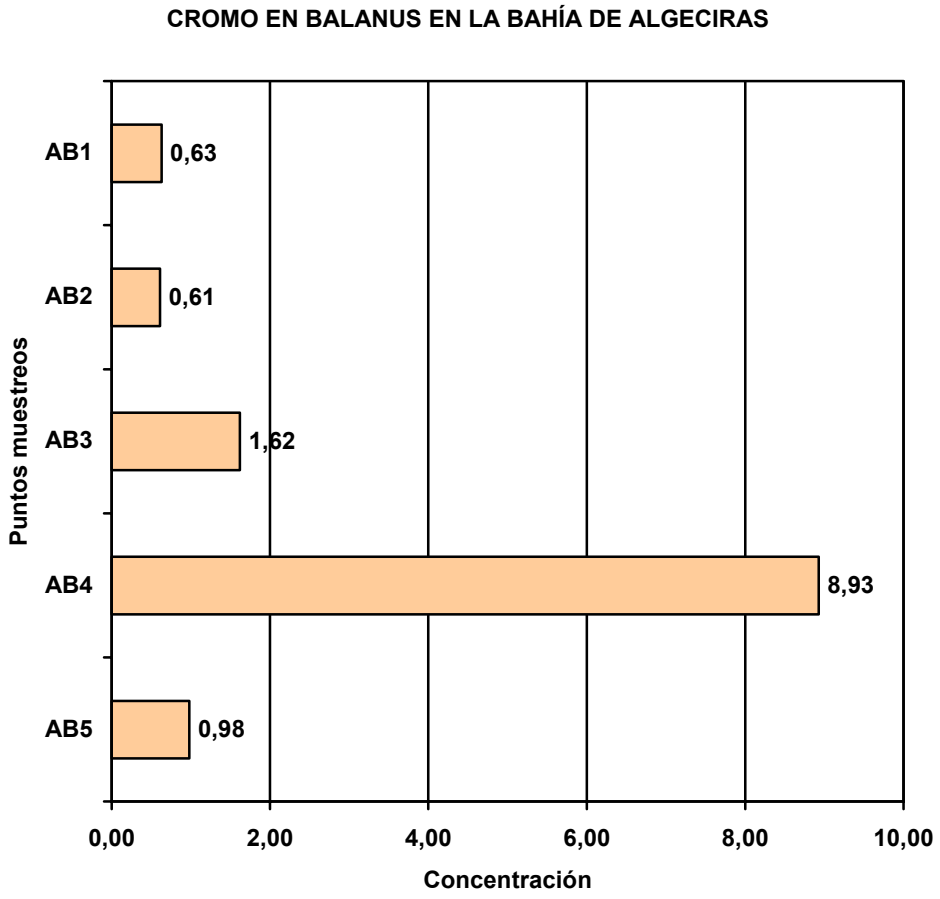


Figura 33: Concentraciones (mg/kg) medias de cromo en *balanus spp.*

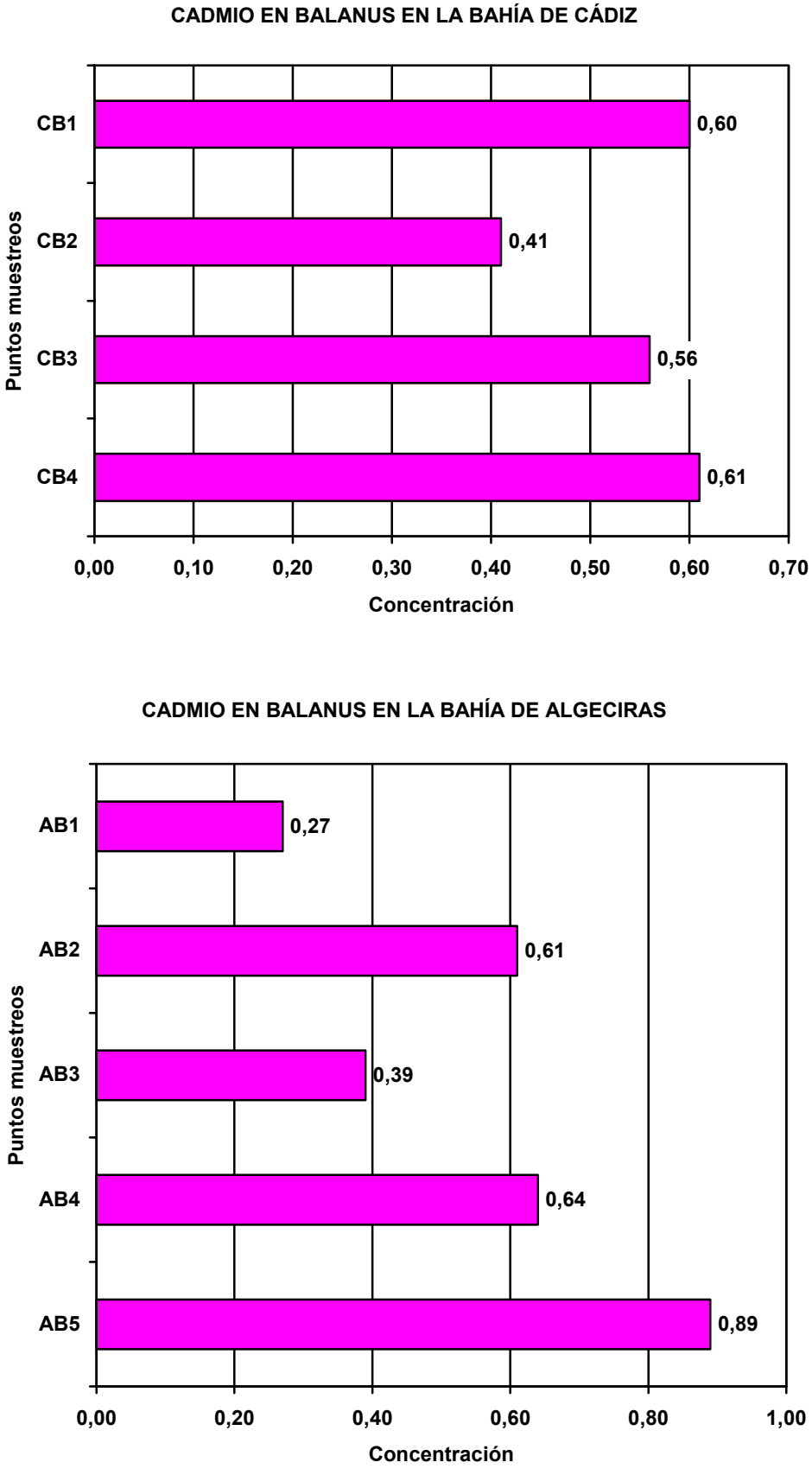
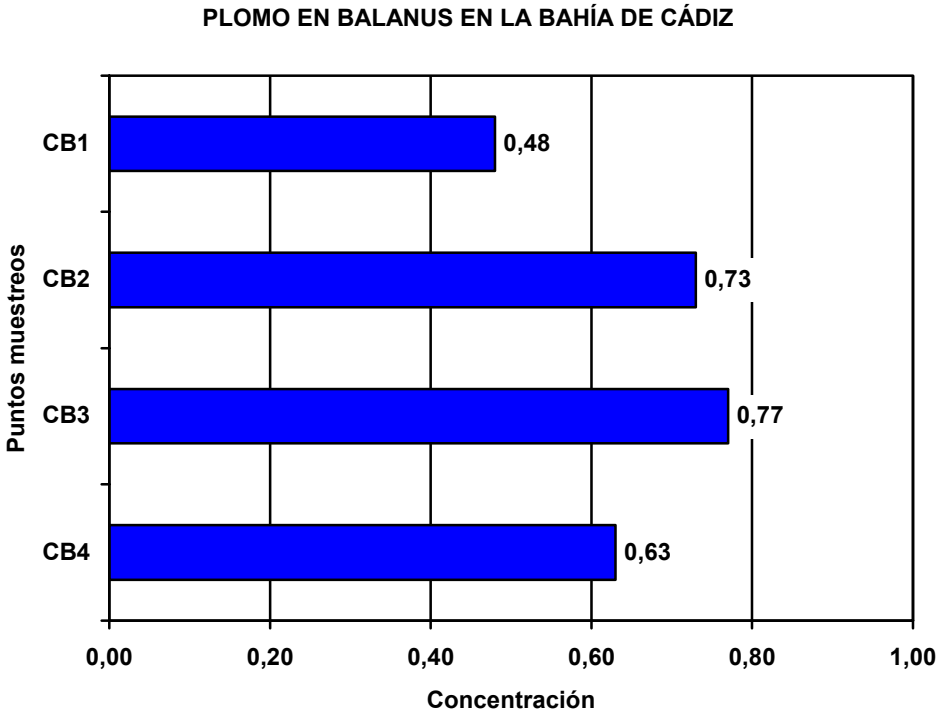


Figura 34: Concentraciones (mg/kg) medias de cadmio en *balanus spp.*



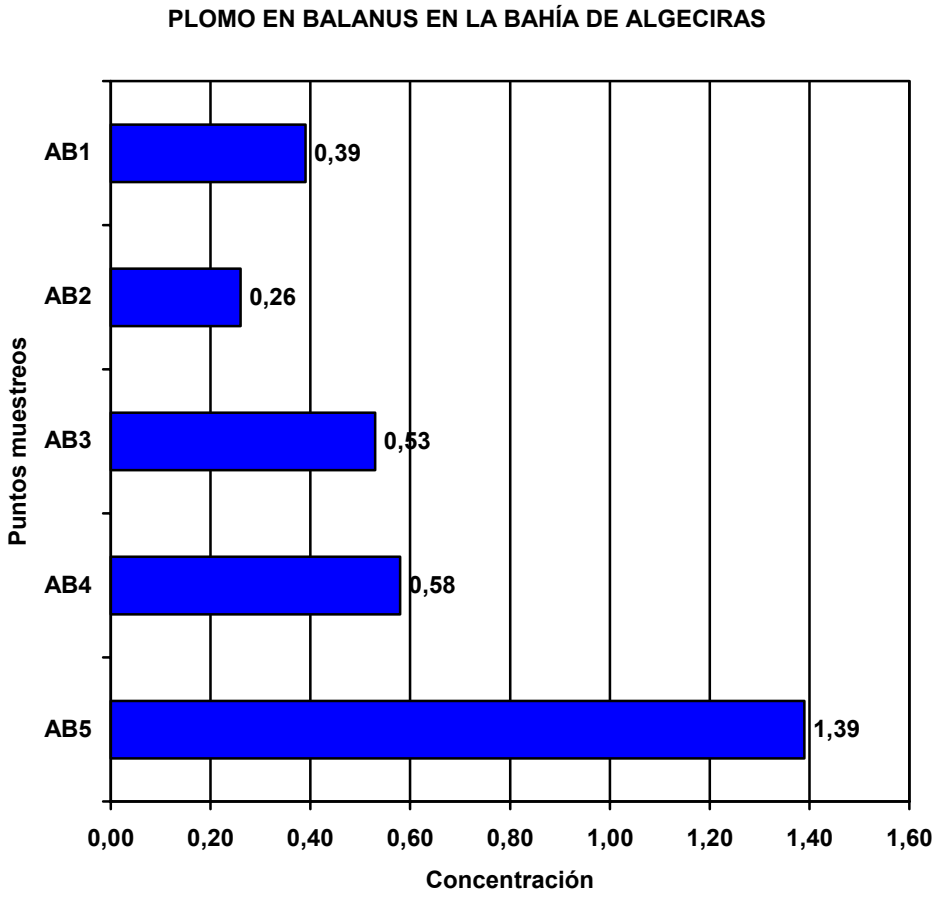
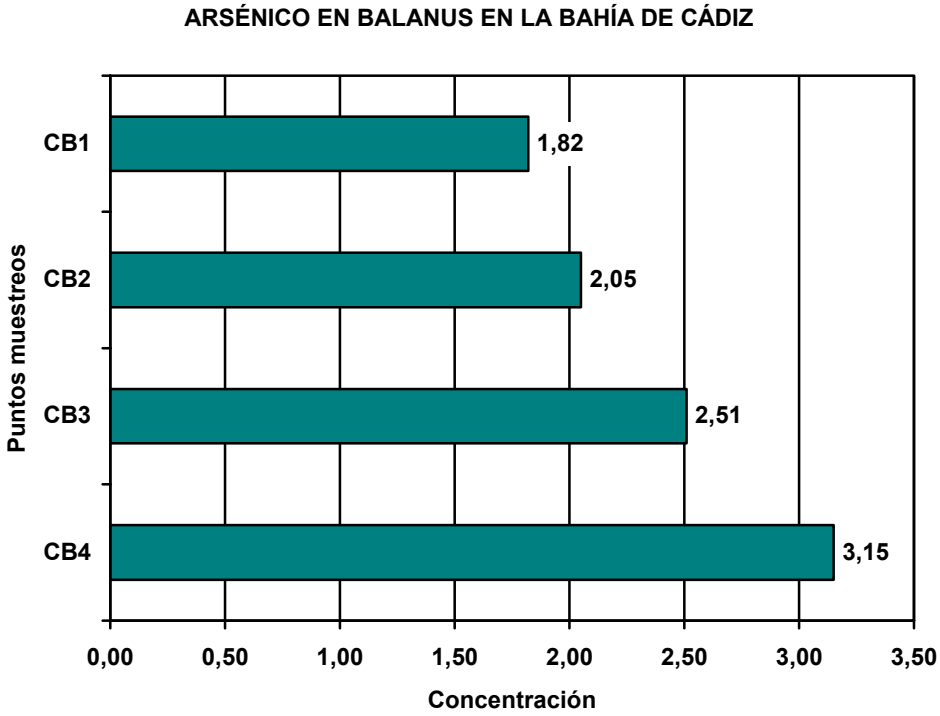


Figura 35: Concentraciones (mg/kg) medias de plomo en *balanus spp.*



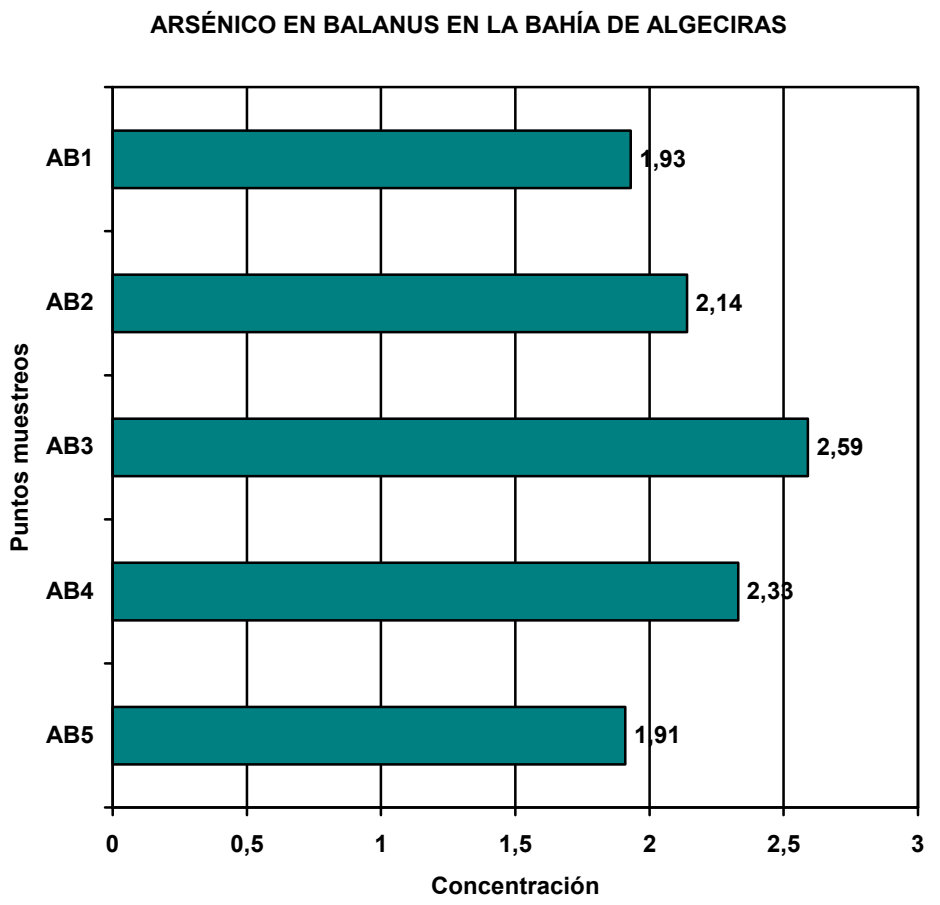
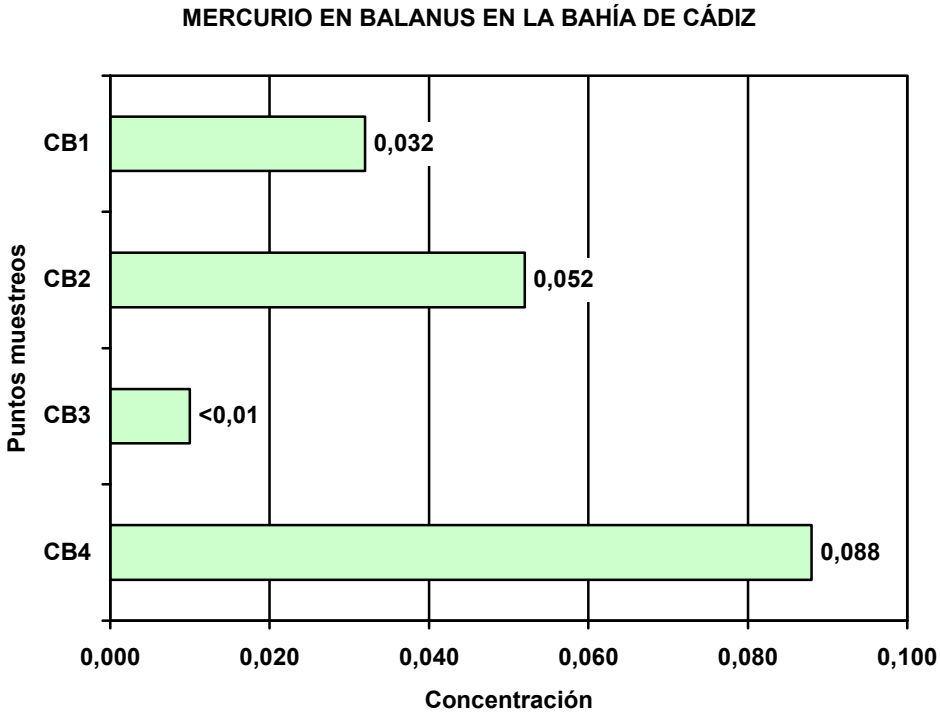


Figura 36: Concentraciones (mg/kg) medias de arsénico en *balanus spp.*



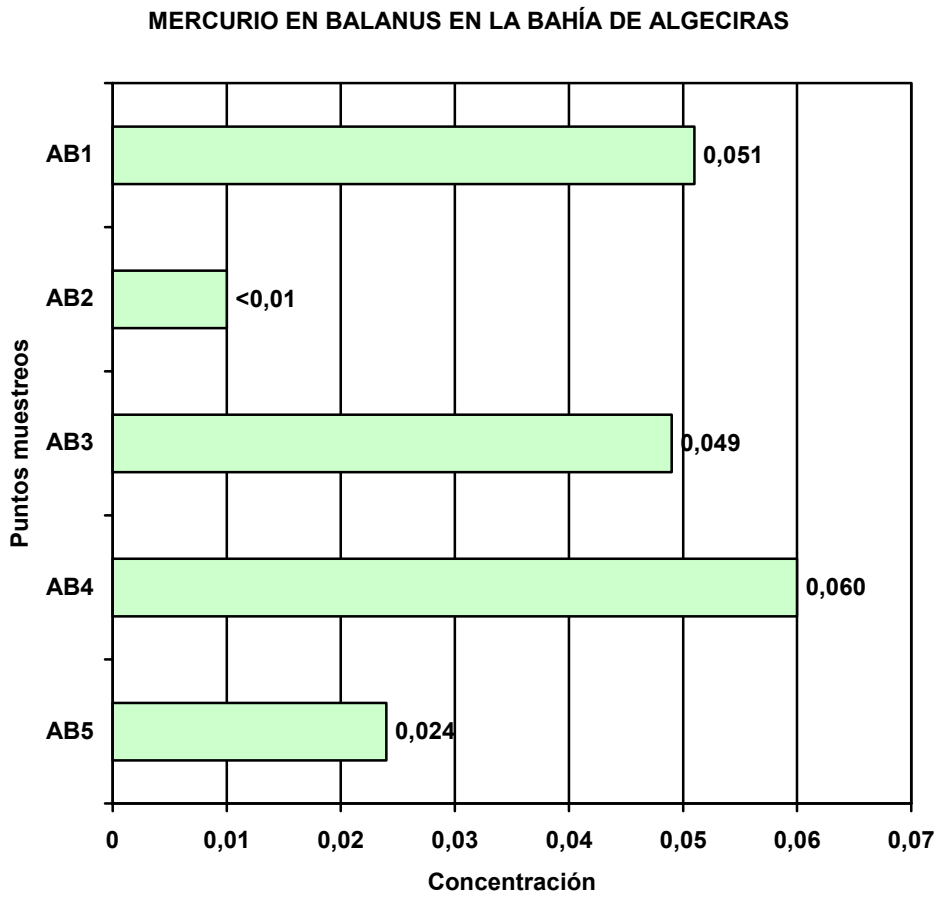
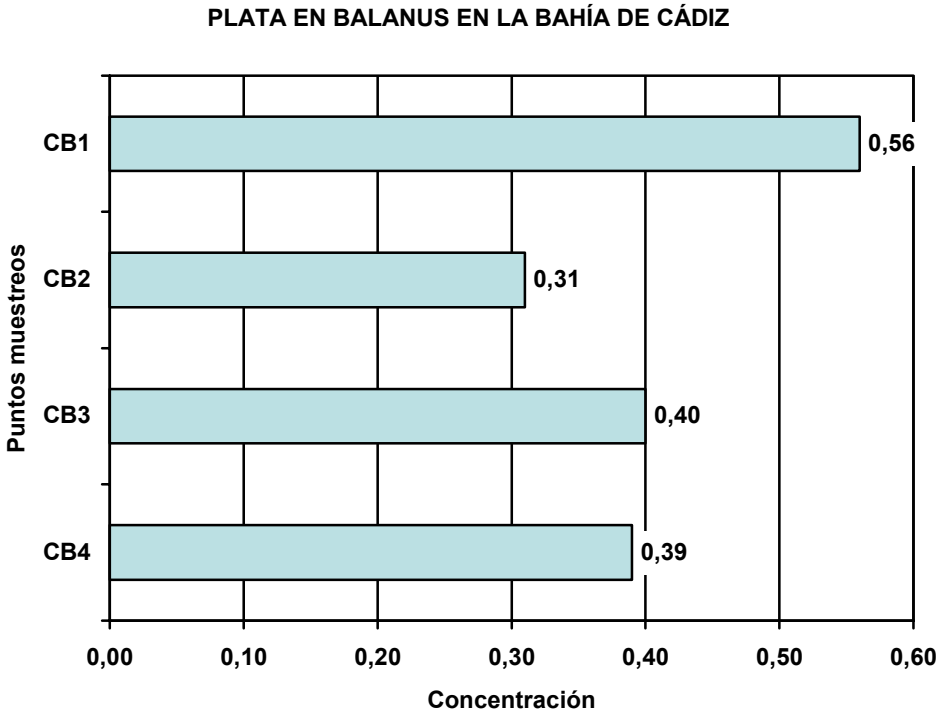


Figura 37: Concentraciones (mg/kg) medias de mercurio en *balanus spp.*



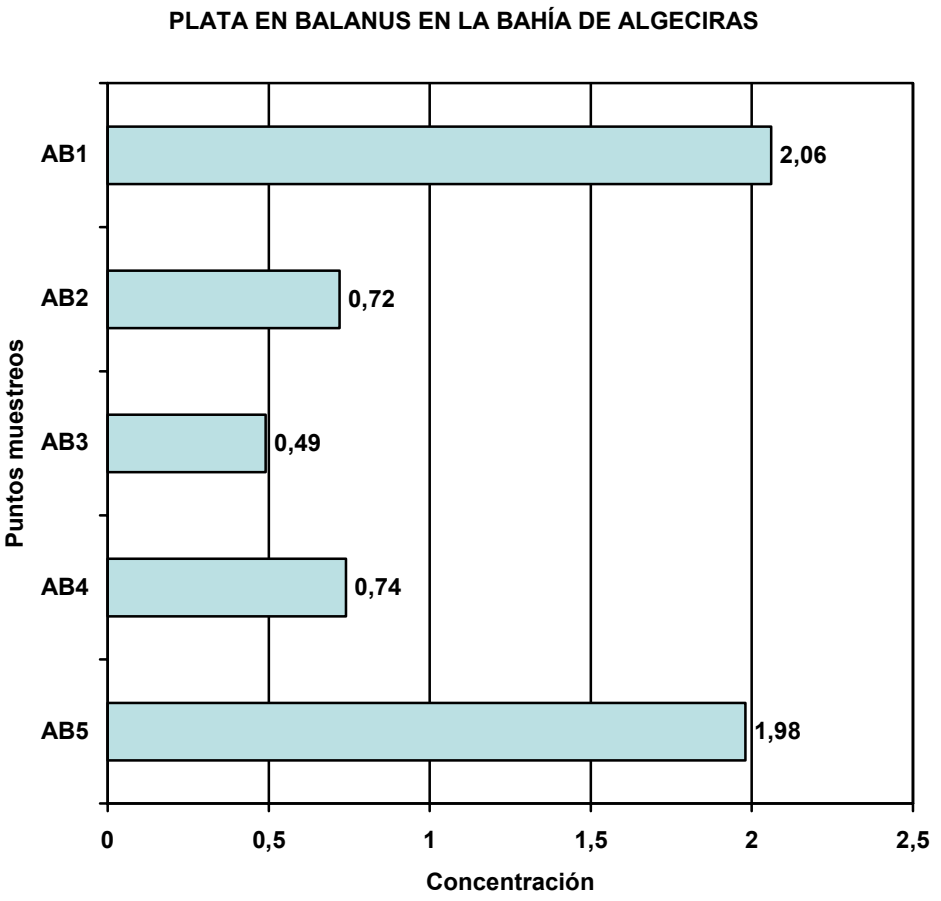


Figura 38: Concentraciones (mg/kg) medias de plata en *balanus spp.*

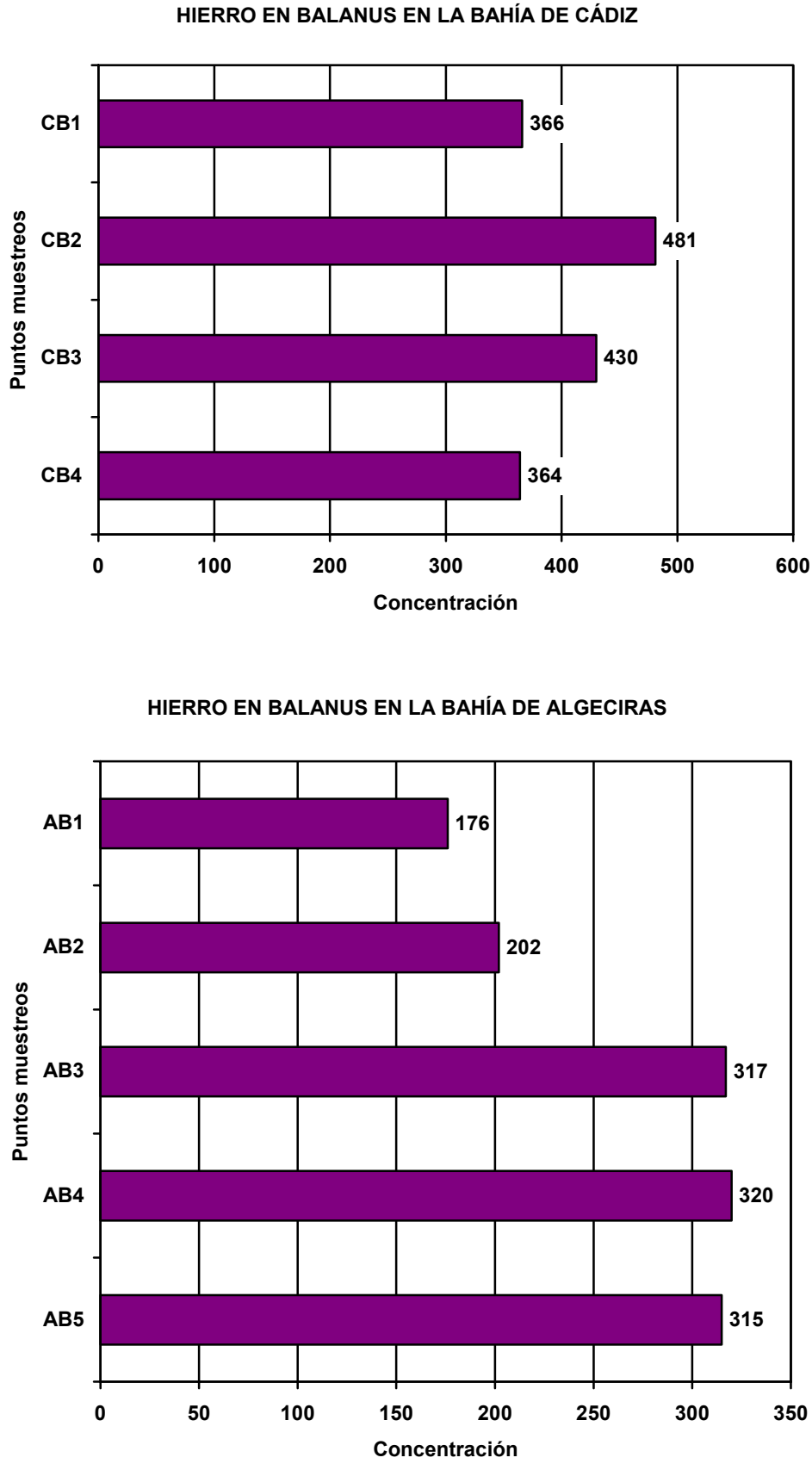


Figura 39: Concentraciones (mg/kg) medias de hierro en *balanus spp.*

A partir de la figura 29, podemos afirmar que los contenidos en **cobre** de la bahía de Algeciras son, en general, inferiores a los encontrados en la bahía de Cádiz, con excepción del punto AB5, que presenta una concentración mayor incluso que la media gaditana. Este hecho vuelve a poner de manifiesto la cercanía del importante núcleo industrial algecireño.

Los niveles encontrados de cobre en las bahías gaditanas son del mismo orden que los hallados en un estudio realizado en otra especie de balanus llamada *balanus improvisus* en el golfo Gdansk, en el mar Báltico (Rainbow et al., 2000). En este estudio las concentraciones de cobre en dos de los tres puntos de estudio fueron: 66.6 mg/kg en Gdynia y 42.5 mg/kg en Mechelinki. El resto de los metales analizados presentaban valores muy por encima de los hallados en nuestro proyecto.

Los datos correspondientes al **zinc**, reflejan una situación similar al cobre, siendo la media de la bahía de Cádiz (1179.91 mg/kg) muy superior a la de la bahía de Algeciras (422.25 mg/kg). El punto de máxima concentración, al igual que en el caso anterior, es el CB4, situado en las inmediaciones de Puerto Real, en el saco interno de la bahía. Los valores obtenidos en la bahía de Algeciras son notablemente inferiores, a excepción del punto AB5, que presenta un contenido elevado de Zn (1043 mg/kg).

Los niveles de **manganeso** muestran una gran homogeneidad en los resultados, en especial en la bahía de Cádiz, donde todos los valores oscilan entre los 20 y los 30 mg/kg. Sin embargo, en la bahía algecireña podemos apreciar una concentración de manganeso muy inferior a la media en la zona oriental de la misma, entre los puntos AB1 (6.64 mg/kg) y AB2 (6.54 mg/kg), así como un máximo en el punto AB5, de forma análoga a lo que ocurre con el cobre y el zinc.

En general, las concentraciones de manganeso son muy similares al valor más bajo obtenido en un estudio mediante *balanus amphitrite* en Xiamen, China, por Blackmore et al., 1998. Este valor, de 38.83 mg/kg, se encontró en

The Third Institute of Oceanology, en la costa china. El resto de los valores están algo por encima de éste, siendo del orden de 80.0 ó 90.0 mg/kg.

En lo referente al **níquel** y al **cromo**, podemos afirmar que los contenidos en estos metales de ambas bahías son muy similares, caracterizándose por ser valores bajos, en torno a 1.0 ó 2.0 mg/kg. Son de destacar sin embargo, las elevadas concentraciones, muy superiores a la media, en el punto AB4 (6.44 mg/kg de Ni y 8.93 mg/kg de Cr). Este hecho puede explicarse en base a que este punto se encuentra situado en la desembocadura del río Palmones, a cuyas aguas llegan importantes vertidos de la empresa Acerinox, que emplea aleaciones de níquel y cromo en la fabricación de sus aceros.

En cuanto al análisis de **cadmio**, los resultados muestran una gran semejanza en ambas bahías, con unas medias de 0.54 mg/kg en la bahía de Cádiz y de 0.56 mg/kg en la bahía de Algeciras. Estos valores son comparables con los obtenidos en Hu Li Fort (1.91 mg/kg), Hai Chang (1.35 mg/kg) y The Third Institute of Oceanology (0.87 mg/kg), en las costas de Xiamen, China (Blackmore et al., 1998).

Algo parecido ocurre con el **plomo**, aunque los valores obtenidos son ligeramente superiores a los de cadmio, siendo 0.65 mg/kg y 0.63 mg/kg las concentraciones medias de las bahías de Cádiz y Algeciras respectivamente. En ambos casos tanto el cadmio como el plomo, muestran sus valores máximos en el punto AB5 y los mínimos en los puntos AB1 Y AB2, en las cercanías de La Línea de la Concepción.

El contenido medio en **arsénico** es algo superior a 2.0 mg/kg en ambas bahías. En este caso, tanto el punto máximo (3.15 mg/kg) como el mínimo (1.82 mg/kg) se encuentran localizados en la bahía de Cádiz, siendo el primero de ellos el CB4, un punto con una tasa muy baja de renovación de las aguas, por situarse en la zona más cerrada de la bahía, y el segundo, el CB1, situado en un área mucho más externa de la misma, lo que permite una mayor dispersión de los metales hacia mar abierto.

El **mercurio** es, con diferencia, el elemento con niveles más bajos de la zona de estudio, llegando a alcanzar valores por debajo del límite de detección, como es el caso de los puntos CB3 y AB2, donde las concentraciones son inferiores a 0.01 mg/kg.

Los contenidos de **plata** son muy similares a los de cadmio y plomo en ambas bahías, si bien, la media de este elemento en la bahía de Algeciras es algo superior debido al aumento que en ella provoca el contenido en plata de la zona más occidental de la bahía, cercana al municipio de Algeciras.

Por último, los niveles encontrados de **hierro** son elevados, siendo este metal el que presenta una mayor concentración después del zinc, con unos valores medios de 410 mg/ kg en la bahía de Cádiz y de 266 mg/kg en la de Algeciras.

En estudios realizados en la costa de Hong Kong (P. S. Rainbow, G. Blackmore, 2000) empleando al *balanus amphitrite* como bioindicador, se encontraron resultados análogos a los de las bahías gaditanas en una de las zonas analizadas, conocida como Wu Kai Sha. Allí se obtuvieron los siguientes valores para algunos de los metales analizados:

Cu – 52.4 mg/kg
Mn – 30.2 mg/lg
Ni – 8.22 mg/kg (concentración del orden del punto A4).
Cd – 0.95 mg/kg.
Ag – 0.67 mg/kg.
Cr - <0.50 mg/kg.
Fe – 313.0 mg/kg.

En lo referente al Zinc, plomo y arsénico, los valores hallados son superiores a los de este trabajo.

En general, los niveles de concentración obtenidos en nuestro análisis de los *balanus spp.* corresponden a los de zonas poco contaminadas (p. S. Rainbow, 1998).

3.2 ÍNDICE DE CONTENIDO METÁLICO.

En este apartado vamos a realizar un estudio de los distintos puntos de muestreo a partir del índice de contenido metálico.

A diferencia del capítulo de las aguas, el índice empleado para los *balanus spp.* será el ICM_{11} ya que en esta ocasión tendremos también en cuenta la concentración de hierro.

Los resultados obtenidos se muestran en el siguiente gráfico:

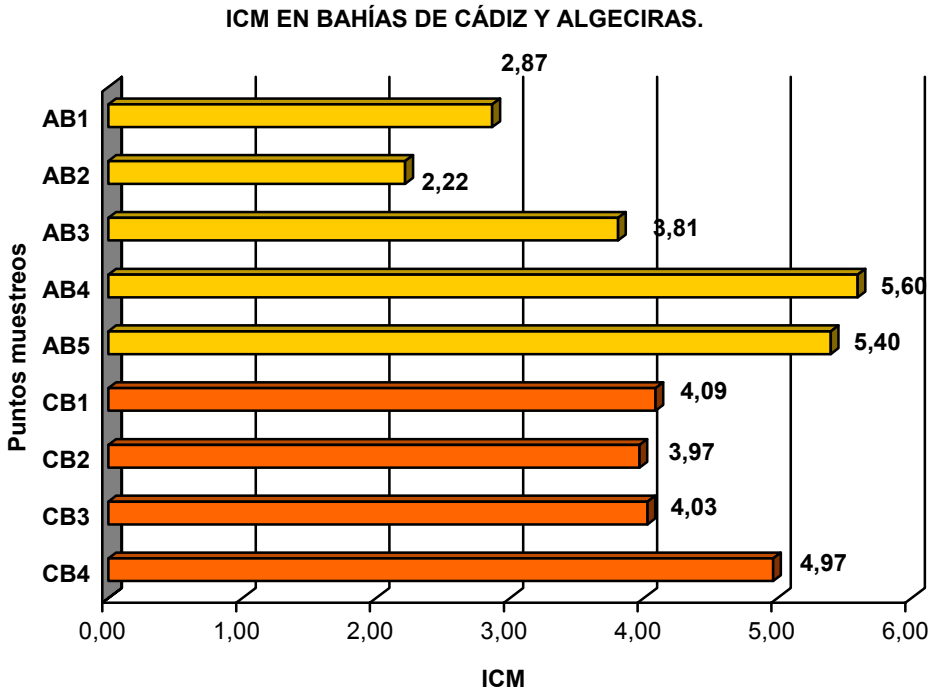


Figura 40: Comparación de ICM_{11} entre ambas bahías.

A partir de esta gráfica podemos poner de manifiesto que, si bien la bahía de Cádiz presenta, en la mayoría de los metales, medias superiores a la bahía de Algeciras, a la hora de estudiar cada punto de muestreo por

separado, observamos que los puntos de mayor contenido metálico se encuentran en la bahía algecireña, destacando el AB5, donde se han registrado valores bastante elevados en muchos de los metales analizados. Por esta misma razón se aprecia un elevado ICM_{11} en el punto CB4 de la bahía gaditana. Sin embargo, el índice en estos puntos se ve superado por el AB4. La principal razón por la que este punto presenta un valor tan alto (ICM_{11} = 5.60) no es la presencia de gran cantidad de todos los metales analizados, sino la contribución que a este índice hacen las elevadas concentraciones de níquel y cromo en esta zona, que como ya se explicó anteriormente, se deben a la cercanía de la empresa Acerinox.

En contraste a estos puntos de elevado contenido metálico de la bahía de Algeciras, observamos que es también en esta bahía donde se encuentran las zonas más limpias de metales, entre La Línea de la Concepción y Puente Mayorga.

En general, podemos afirmar, que los resultados obtenidos del análisis de las muestras de *balanus spp.*, al igual que ocurría con los de las aguas, muestran un valor medio del índice de contenido metálico en la bahía gaditana superior al de la bahía de Algeciras.

3.3 ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS.

Para terminar el estudio de las muestras de *balanus spp.* realizaremos una comparación de los niveles medios de cada metal en ambas bahías para poder establecer así cuáles de ellos presentan las diferencias más significativas. Con este objetivo realizaremos dos gráficos en los que se agruparán los distintos metales estudiados.

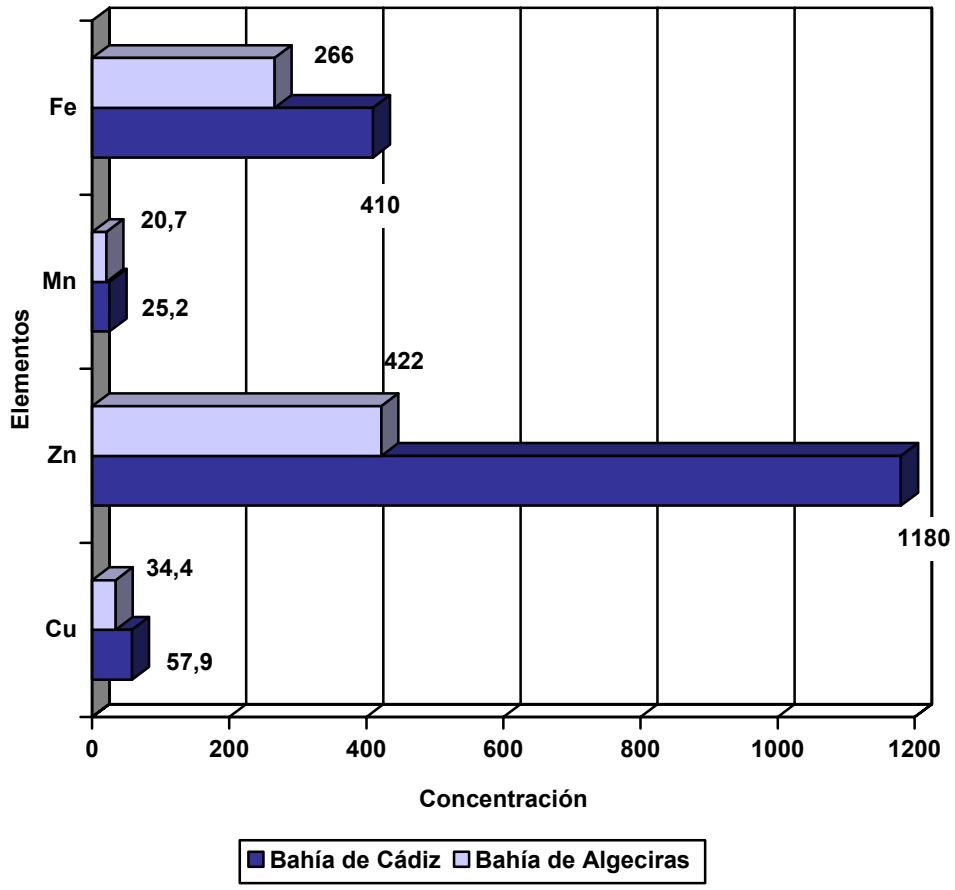


Figura 41: Comparación de concentraciones (mg/kg) de ambas bahías.

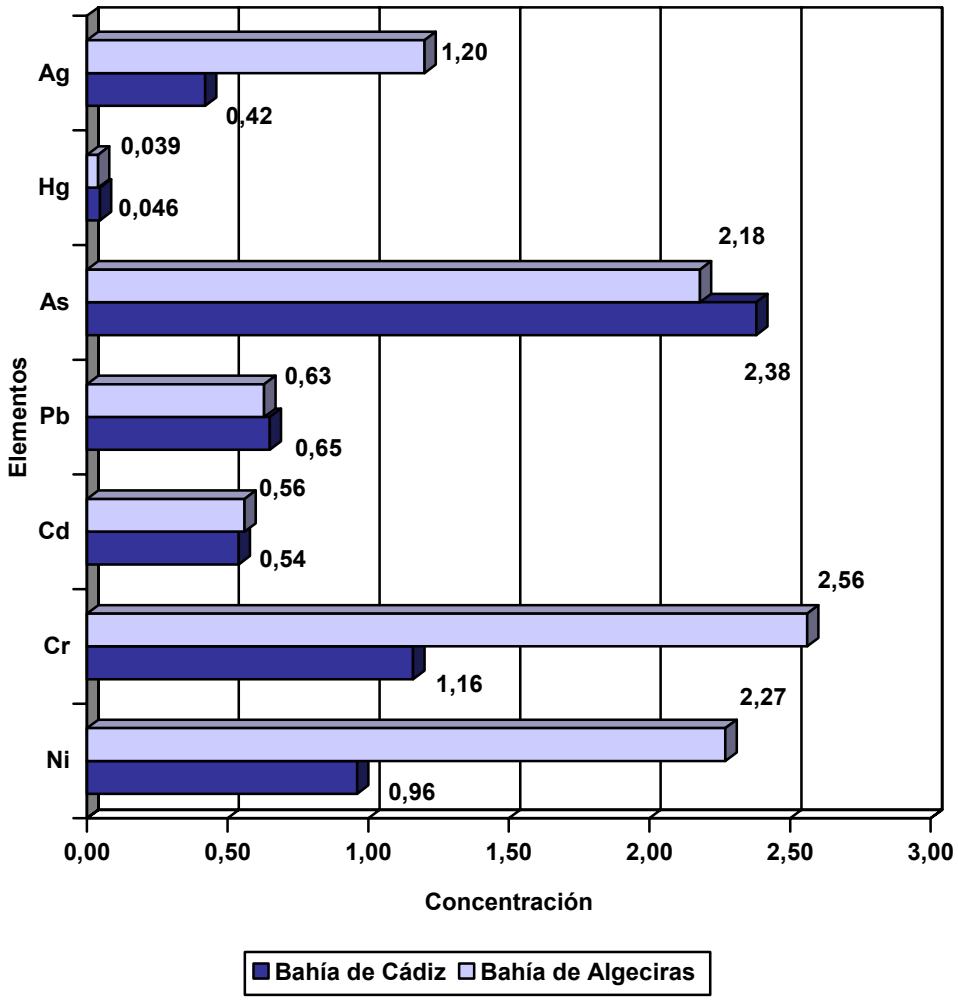


Figura 42: Comparación de concentraciones (mg/kg) en ambas bahías.

A partir de las dos gráficas anteriores podemos afirmar que las mayores diferencias se producen en los niveles de zinc y de hierro siendo muy superiores en la bahía de Cádiz. Este hecho puede deberse a la mayor estanqueidad de las aguas de esta bahía en relación a la bahía de Algeciras, lo que impide la dispersión de los metales. Si bien es cierto que este fenómeno debería manifestarse en igual medida en todos los metales, hay que tener en cuenta que las cantidades de estos dos son mucho más elevadas que el resto, por lo que su presencia es más duradera que la de otros metales menos concentrados.

Además de estos dos casos claros, también cabe destacar las diferencias en las concentraciones de Ni y Cr en ambas bahías. En esta ocasión se produce el fenómeno inverso, es decir, las concentraciones son mucho mayores en la bahía algecireña. Sin embargo, este hecho, como ha sido aclarado anteriormente, se debe a los elevados contenidos detectados en la desembocadura del río Palmones.

El resto de los metales analizados presentan niveles muy similares en toda la zona de estudio.

4 ESTUDIO COMPARATIVO.

4.1 CONSIDERACIONES GENERALES.

En este apartado vamos a realizar un estudio comparativo de los resultados obtenidos del análisis de las muestras de aguas y de *balanus spp.* en los puntos más próximos geográficamente.

Para una mayor sencillez a la hora de presentar los resultados vamos a emplear una nomenclatura común para los puntos de muestreo más cercanos en ambos tipos de muestras. Esta denominación será la siguiente:

Tabla 23: Denominación común de las muestras

Aguas	Balanus spp.	Denominación común
CA1	CB1	C1
CA2	CB2	C2
CA3	CB3	C3
CA4	CB4	C4
AA1	AB1	A1
AA2	AB2	A2
AA3	AB3	A3
AA4	AB4	A4
AA5	AB5	A5

En las tablas 24 y 25 se muestran los resultados obtenidos para cada metal en ambos tipos de muestras en los puntos comunes.

Tabla 24: Concentración de aguas (µg/l) y *balanus spp.* (mg/kg) en puntos comunes. Coeficientes de correlación.

PUNTOS MUESTREO	Cu		Zn		Mn		Ni		Cr	
	Aguas	Balanus spp.	Aguas	Balanus spp.	Aguas	Balanus spp.	Aguas	Balanus spp.	Aguas	Balanus spp.
C1	2,30	63,1	12,5	1295	1,50	22,8	0,70	0,74	<0,5	1,12
C2	1,90	38,9	14,3	758	2,50	22,7	0,80	1,06	<0,5	1,17
C3	2,10	59,2	16,0	1096	2,80	27,4	0,70	1,03	<0,5	1,36
C4	2,50	70,4	14,5	1571	4,60	27,8	0,90	1,01	<0,5	0,99
A1	0,70	24,9	10,5	276	0,80	6,64	0,60	1,02	<0,5	0,63
A2	0,80	23,6	18,0	213	0,90	6,54	0,80	0,67	<0,5	0,61
A3	0,80	29.0	14,0	206	1,20	32,0	0,80	1,93	<0,5	1,62
A4	1,00	32,4	13,0	373	0,80	20.0	0,90	6,44	<0,5	8,93
A5	1,50	62,0	24,3	1043	2,60	38,4	0,80	1,31	<0,5	0,98
COEFICIENTE DE CORRELACIÓN	0,881		0,187		0.746		0,683			

Tabla 25: Concentración de aguas (µg/l) y *balanus spp.* (mg/kg) en puntos comunes. Coeficientes de correlación.

PUNTOS MUESTREO	Cd		Pb		As		Hg		Ag	
	Aguas	Balanus spp.	Aguas	Balanus spp.	Aguas	Balanus spp.	Aguas	Balanus spp.	Aguas	Balanus spp.
C1	0,02	0,60	<1,0	0,48	1,80	1,82	<0,1	0,032	<0,1	0,56
C2	0,02	0,41	<1,0	0,73	1,90	2,05	<0,1	0,052	<0,1	0,31
C3	0,03	0,56	<1,0	0,77	2,20	2,51	<0,1	<0,01	<0,1	0,40
C4	0,02	0,61	<1,0	0,63	1,80	3,15	<0,1	0,088	<0,1	0,39
A1	0,02	0,27	<1,0	0,39	1,80	1,93	<0,1	0,051	<0,1	2,06
A2	0,01	0,61	<1,0	0,26	1,60	2,14	<0,1	<0,01	<0,1	0,72
A3	0,02	0,39	<1,0	0,53	1,70	2,59	<0,1	0,049	<0,1	0,49
A4	0,01	0,64	<1,0	0,58	1,70	2,33	<0,1	0,06	<0,1	0,74
A5	0,02	0,89	<1,0	1,39	1,70	1,91	<0,1	0,024	<0,1	1,98
COEFICIENTE DE CORRELACIÓN	-0,159				0,166					

A partir de los datos de las tablas anteriores, podemos comprobar que la mayoría de los puntos de máxima concentración tanto en las muestras de aguas como en las de *balanus spp.* se reparten entre dos puntos: C4 y A5, correspondientes al saco interno de la bahía de Cádiz y a las inmediaciones del núcleo industrial y urbano de Algeciras, respectivamente.

De igual manera, observamos que la zona menos contaminada se corresponde con los puntos A1 y A2, que representan las aguas del litoral oriental de la bahía de Algeciras.

En cuanto a los coeficientes de correlación calculados en las tablas 24 y 25 para estudiar la correspondencia entre los resultados obtenidos en ambos tipos de muestras, podemos señalar que los coeficientes que han podido ser hallados, es decir los de aquellos elementos de cuyos análisis se desprenden resultados por encima del límite de detección, presentan valores positivos en todos los casos, con excepción del cadmio. En los casos del cobre, manganeso y níquel la correlación obtenida presenta un nivel de significación superior al 95%. En el resto de los metales calculados, si bien, el coeficiente de correlación es positivo, su nivel de significación es despreciable. Este hecho puede deberse al bajo número de puntos de muestreo con el que se cuenta, lo que dificulta la posible similitud entre los resultados. El valor negativo del coeficiente de correlación en el caso del cadmio puede explicarse, además de por la razón que acabamos de mostrar, por el hecho de haber obtenido resultados muy bajos y similares en todos los puntos de muestreo.

Hay que señalar que en las tablas anteriores se han destacado en rojo y verde, respectivamente, los valores máximos y mínimos de la zona de estudio. En algunos casos se han remarcado más de un valor dada la semejanza que presentan algunos puntos.

Tras este análisis global de resultados vamos a calcular a continuación el factor de enriquecimiento en los distintos metales que poseen los organismos que estamos empleando como bioindicadores. Este factor nos

permitirá determinar cuáles son los metales que el *balanus spp.* asimila con mayor facilidad y cuáles los que menos.

Dicho factor de enriquecimiento se calcula según la expresión:

$$\textbf{FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO} = \frac{CONCENTRACIÓN - BALANUS\big|_{MEDIA}}{CONCENTRACIÓN - AGUAS\big|_{MEDIA}}$$

Los valores obtenidos son los siguientes:

Tabla 26: Factor de enriquecimiento de los *balanus spp.*

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN MEDIA		FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO
	Aguas (µg/l)	Balanus spp. (mg(kg)	
Cu	1,51	44,8	29,7
Zn	15,2	759	49,8
Mn	1,97	22,7	11,5
Ni	0,78	1,69	2,17
Cr	0,50	1,93	3,86
Cd	0,019	0,55	29.0
Pb	1,00	0,64	0,64
As	1,80	2,27	1,26
Hg	0,10	0,042	0,42
Ag	0,10	0,85	8,50

El metal más asimilado, con diferencia, por el *balanus spp.* es el zinc, con un factor de enriquecimiento de 49.8. Le siguen de cerca, aunque en menor medida el cobre y el cadmio, con unos factores de 29.7 y 29.0 respectivamente. Este orden en cuanto a la capacidad de asimilar metales de este tipo de cirrípedos fue comprobado también en un estudio realizado por el Departamento de Biología de la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong en 1996 con diferentes organismos marinos. Este estudio puso de

manifiesto la enorme capacidad del *balanus* para acumular en su organismo grandes cantidades de zinc.

Por el contrario, estos organismos presentan mayor dificultad a la hora de asimilar el mercurio, el plomo y el arsénico cuyos factores de enriquecimiento son muy bajos (0.42, 0.64 y 1.26 cada uno).

Para realizar un estudio más exhaustivo de los resultados obtenidos en cada tipo de muestra vamos a analizar por separado los diferentes metales. Con este objetivo realizaremos gráficos comparativos de los resultados obtenidos en ambos tipos de muestras, con excepción del plomo, cromo, mercurio y plata, debido a la imposibilidad de representar los valores obtenidos en el análisis de las aguas, puesto que éstos son inferiores a los límites de detección.

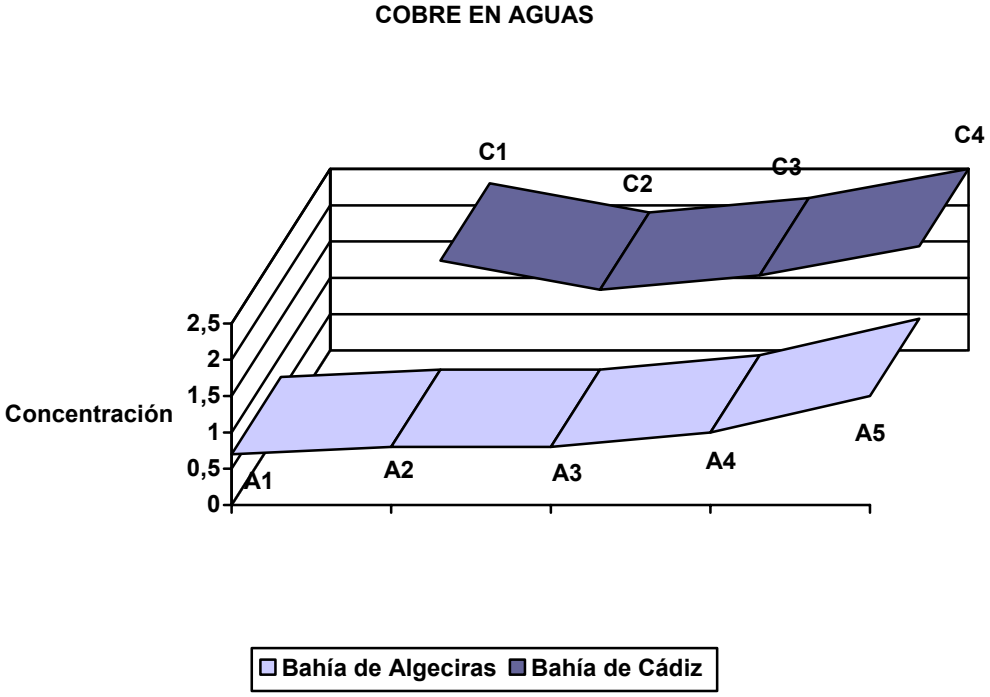


Figura 43: Concentración (µg/l) de cobre en muestras de aguas.

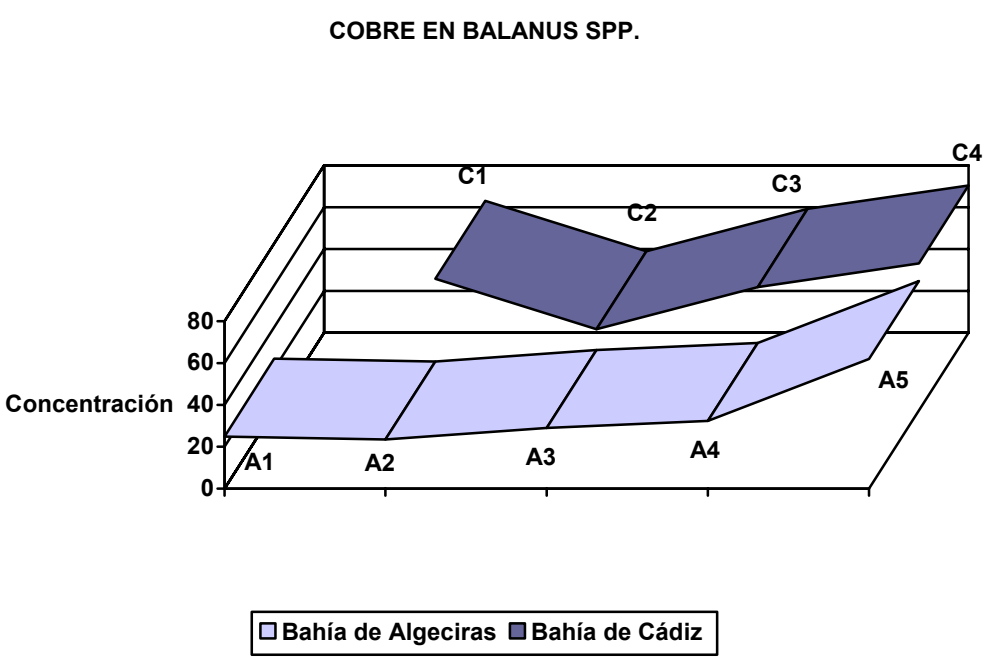


Figura 44: Concentración (mg/kg) de cobre en *balanus spp.*

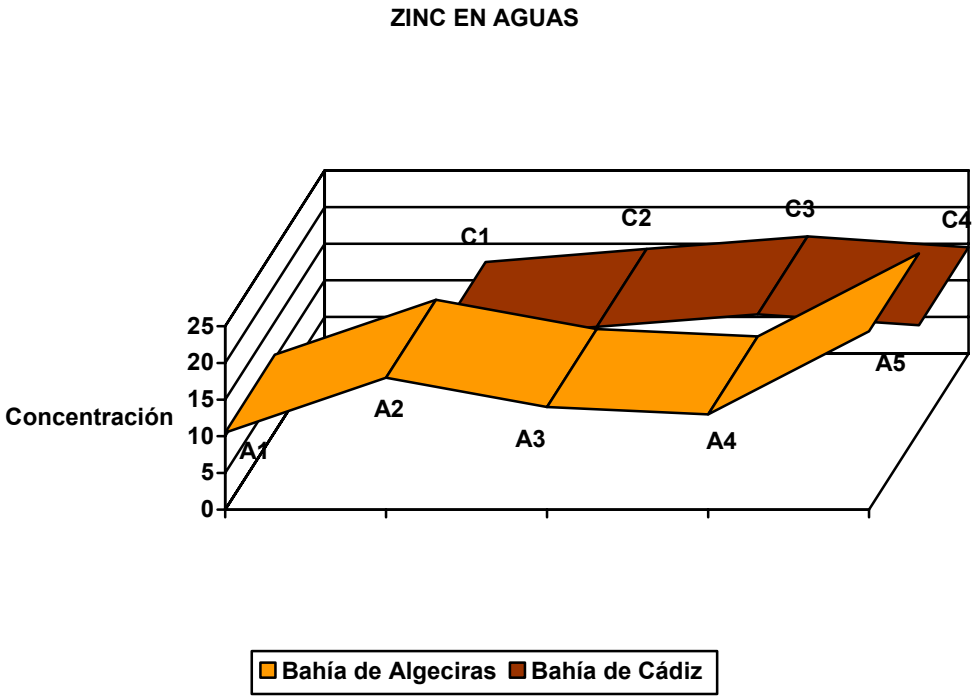


Figura 45: Concentración (µg/l) de zinc en muestras de aguas.

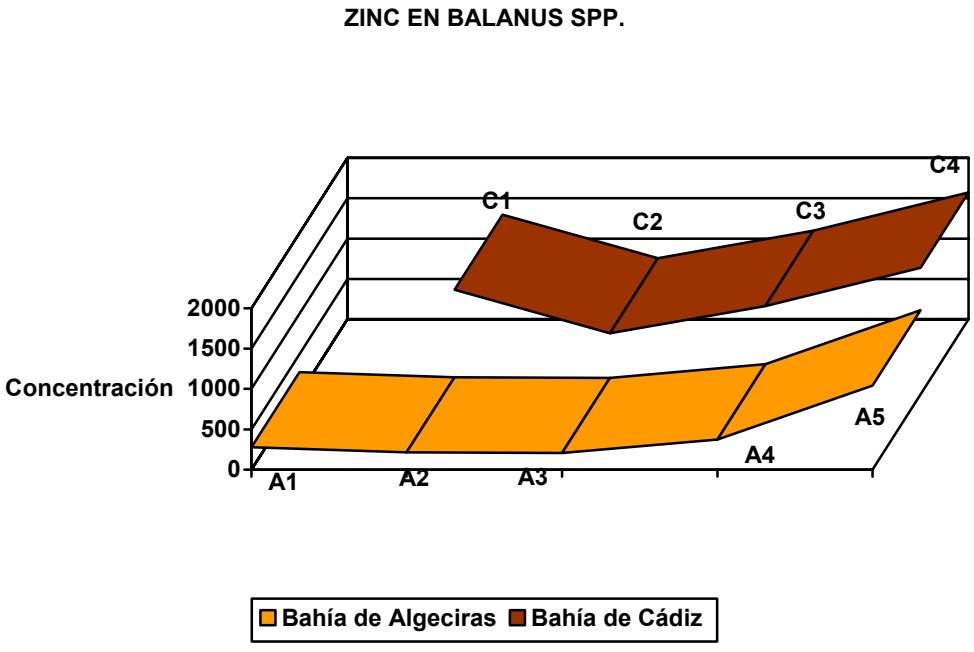


Figura 46: Concentración (mg/kg) de zinc en *balanus spp.*

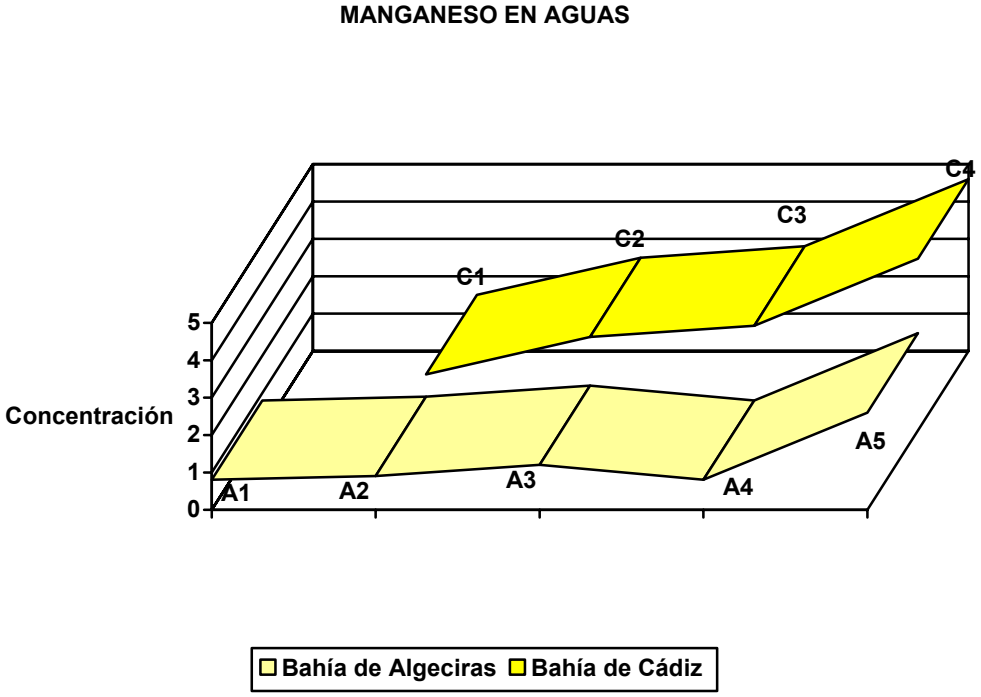


Figura 47: Concentración (µg/l) de manganeso en muestras de aguas

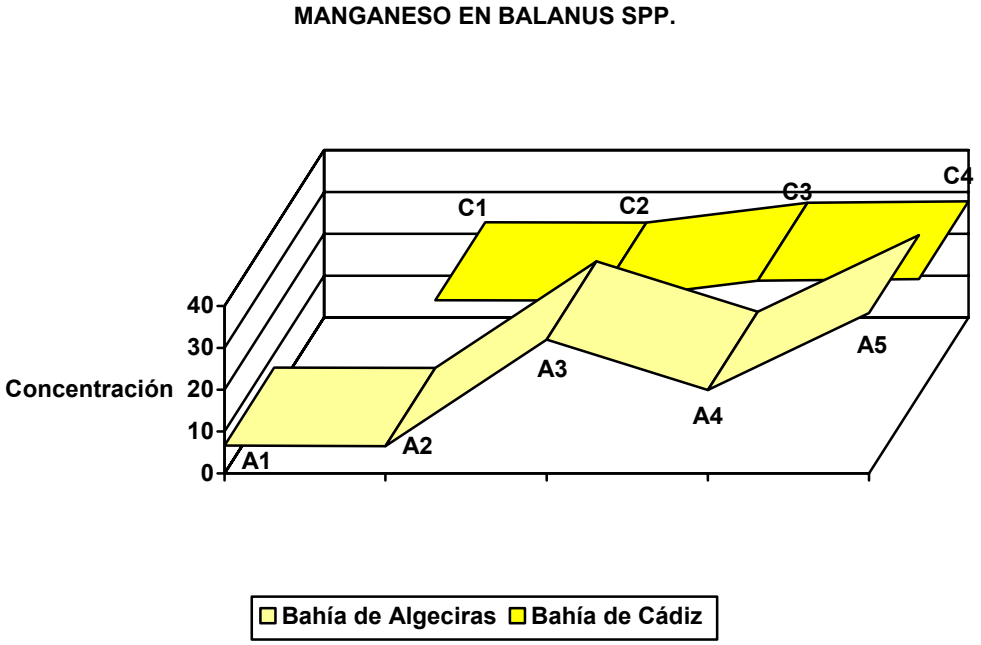


Figura 48: Concentración (mg/kg) de manganeso en *balanus spp.*

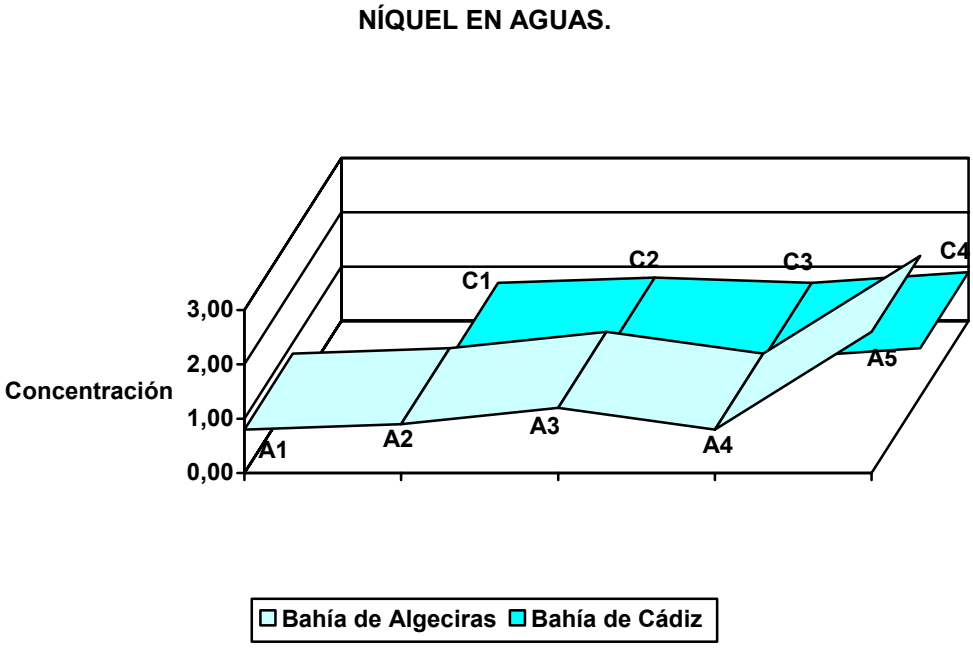


Figura 49: Concentración (µg/l) de níquel en muestras de aguas

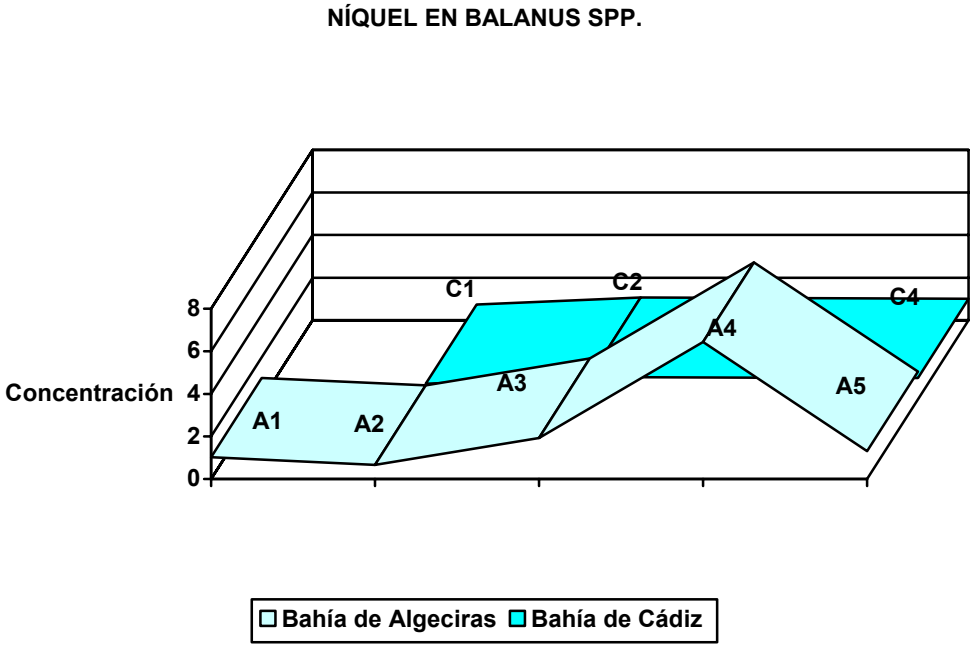


Figura 50: Concentración (mg/kg) de níquel en *balanus spp.*

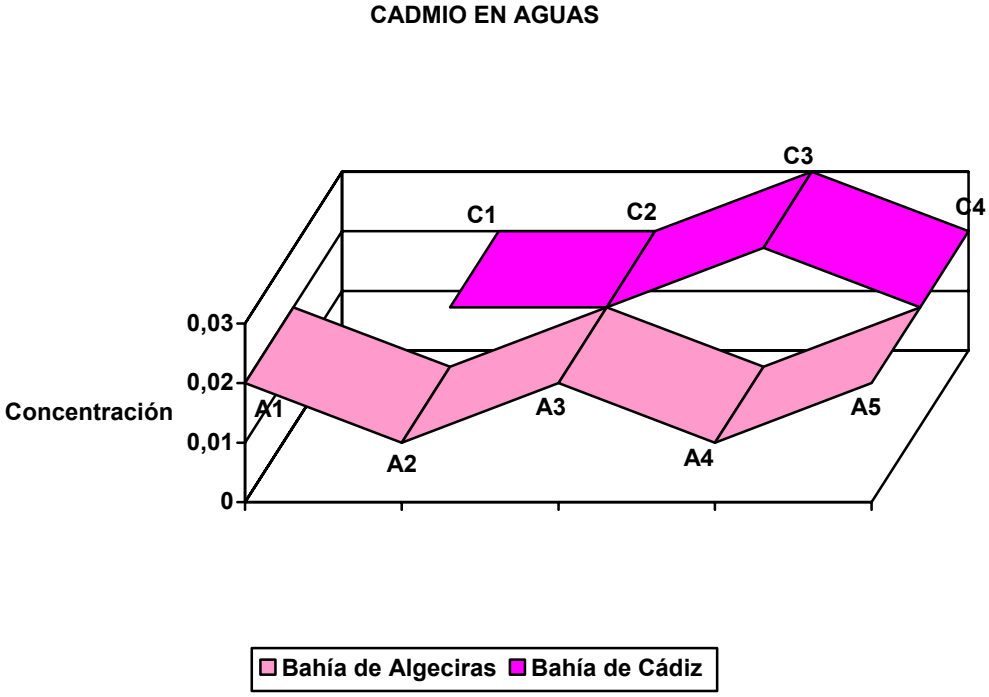


Figura 52: Concentración (µg/l) de cadmio en muestras de aguas.

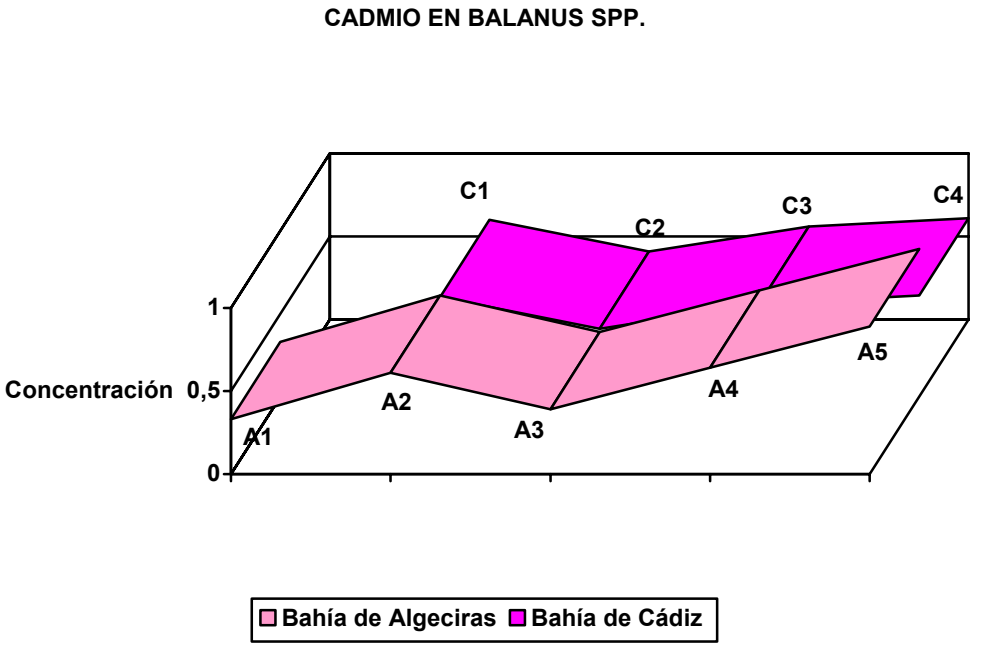


Figura 53: Concentración (mg/kg) de cadmio en *balanus spp.*

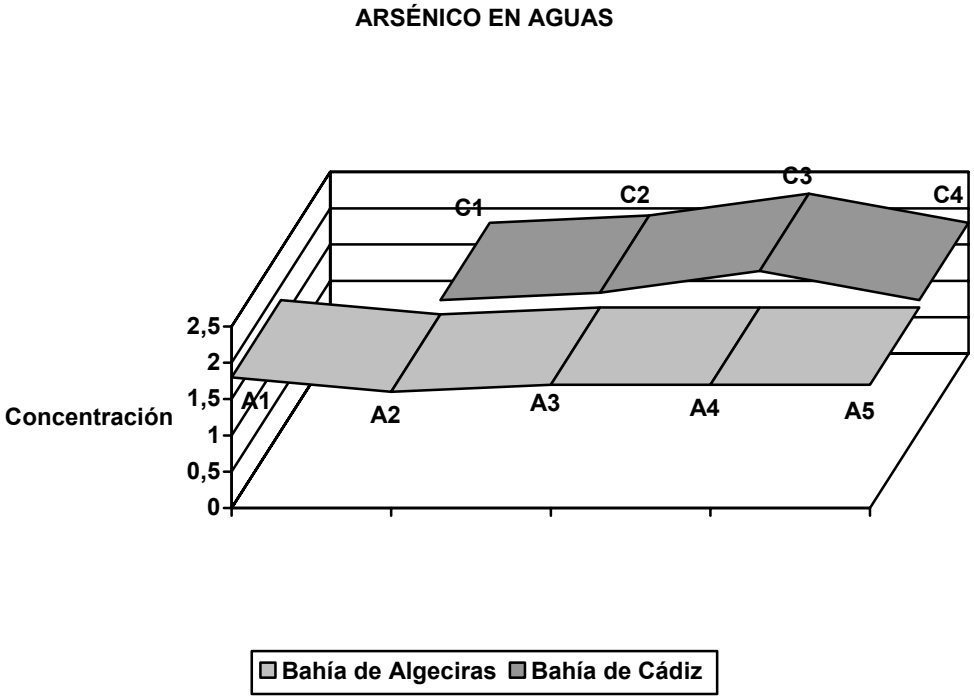


Figura 54: Concentración (µg/l) de arsénico en muestras de aguas.

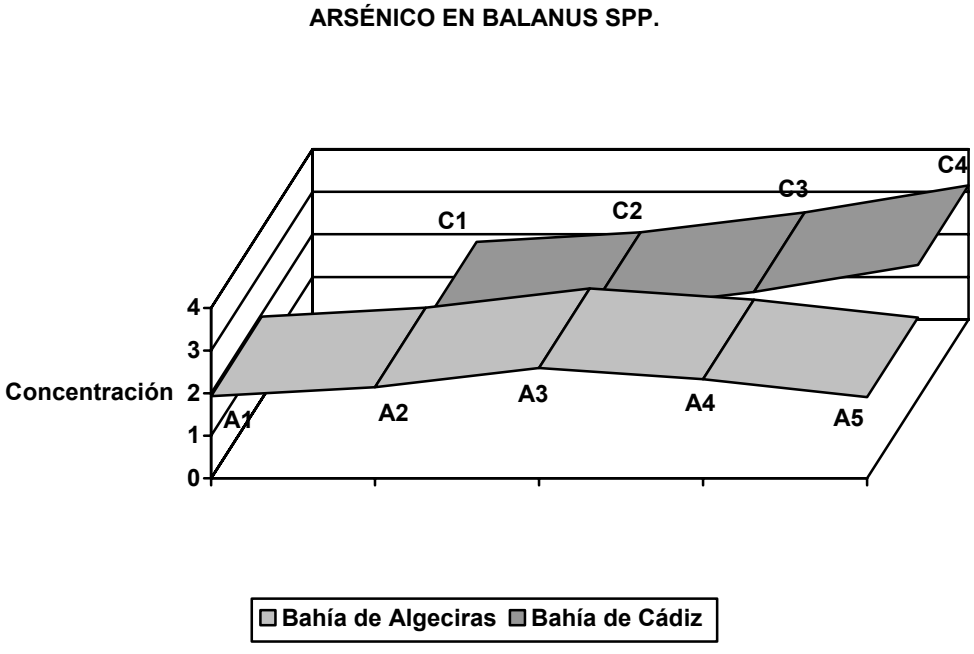


Figura 55: Concentración (mg/kg) de arsénico en *balanus spp.*

El **cobre** es, después del zinc, el elemento que más concentra el *balanus spp.*, mostrando unos importantes niveles de concentración en las muestras estudiadas. En las figuras 43 y 44 se puede apreciar una gran similitud en los resultados obtenidos tanto en el análisis de las aguas como en el de los cirrípedos, presentando este metal el coeficiente de correlación más elevado, con un nivel de confianza superior al 95%. Ambas figuras presentan un perfil semejante, con destacadas concentraciones en los puntos C1 y C4 en la bahía de Cádiz y en el A5 de la bahía de Algeciras.

El **zinc** es el metal más abundante en ambas bahías, siendo a su vez el que muestra el factor de enriquecimiento más elevado (49.8). En las figuras 45 y 46 observamos gran similitud entre los resultados de los dos tipos de muestras, si bien, en el caso de los *balanus spp.* se puede apreciar una mayor homogeneidad en los valores obtenidos en la bahía de Algeciras, con excepción del punto A5 que de nuevo se eleva por encima de la media. Por el contrario, en el caso de la bahía de Cádiz aparece un perfil más suave en las muestras de aguas.

En cuanto al **manganeso**, con un factor de enriquecimiento de 11.5, también es uno de los metales con mayores niveles en ambas bahías. Las figuras 47 y 48 muestran como, tanto en las muestras de aguas como en las de cirrípedos, destacan las bajas concentraciones de la zona oriental de la bahía de Algeciras, si bien, existen un par de diferencias acusadas entre ambos tipos de muestras. En la figura 48 se puede apreciar un máximo en el punto A3 que, sin embargo, no aparece en las muestras de aguas. De igual modo, la concentración del punto A5 en las muestras de cirrípedos es notablemente superior a la de las muestras de aguas. Estas anomalías podrían explicarse por el hecho de que se trata de dos de las zonas más contaminadas de la bahía, y si bien este hecho no es tan apreciable en las muestras de aguas, puesto que ésta se renueva permanentemente, sí lo es en las de *balanus spp.* dada su capacidad deacumulación, que hace que las diferencias sean más acusadas.

Los niveles correspondientes de **níquel** y **cromo** son muy similares. Se observan perfiles muy uniformes tanto en las aguas como en los cirrípedos en todos los puntos, con excepción del punto A4, que aparece destacado en las muestras de *balanus spp.* por su elevada concentración. Este hecho, al igual que en el caso del manganeso, se explica por ser ésta una zona con importantes vertidos de estos metales, que se van acumulando en los organismos de nuestro estudio de manera mucho más acusada que en las muestras de aguas.

El **cadmio** es uno de los metales que presenta un mayor factor de enriquecimiento, del mismo orden que el del cobre. Los resultados obtenidos para los dos tipos de muestras son parecidos con la excepción de una elevación del nivel de concentración del punto A2 en las muestras de cirrípedos, por encima incluso del punto A3, que se sitúa en una zona más contaminada. Este hecho se puede considerar extraño, y sólo cabe explicarlo por algún vertido reciente de este metal en la zona nombrada.

El **plomo** es uno de los metales que presenta más dificultad para ser asimilado, siendo su factor de enriquecimiento de 0.640. La evolución de los resultados en los cirrípedos es bastante uniforme en todos los puntos,, destacando una concentración más elevada en las cercanías de Algeciras (punto A5).

Algo parecido ocurre con el **arsénico**, donde los valores obtenidos en ambos tipos de muestras son bastante homogéneos. Sólo cabe resaltar cierto aumento del nivel del punto C4 que muestra el análisis de los cirrípedos.

Los resultados obtenidos del análisis de **mercurio** destacan por sus bajos valores, fundamentalmente, los puntos C3 y A2 que se encuentran por debajo del límite de detección (0.01 mg/kg).

Algo similar ocurre con la **plata**, si bien en este caso la evolución mostrada por las muestras de *balanus spp.* es mucho más uniforme, presentando únicamente algún punto más elevado en la bahía de Algeciras.

4.2 ÍNDICE DE CONTENIDO METÁLICO.

A continuación vamos a realizar un estudio global de los distintos puntos de muestreo comunes en los dos tipos de muestras mediante el índice de contenido metálico. Emplearemos el ICM_{10} por no haberse analizado el hierro en las muestras de aguas.

En las figuras 59 y 60 se representa el ICM_{10} en las muestras de aguas y de *balanus spp.* respectivamente.

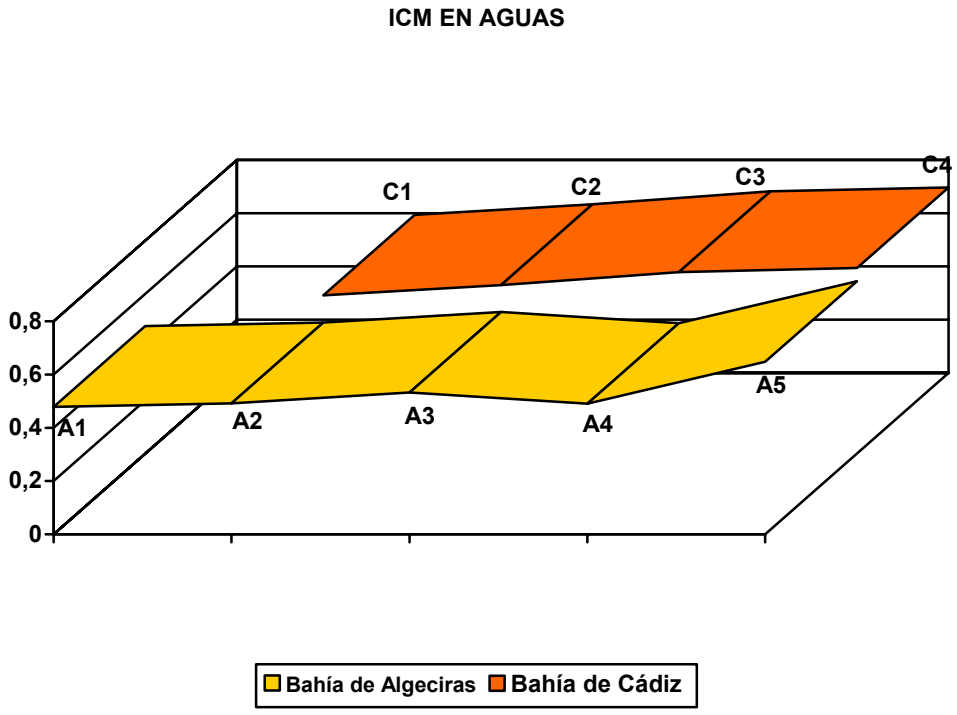


Figura 56: ICM_{10} en muestras de aguas.

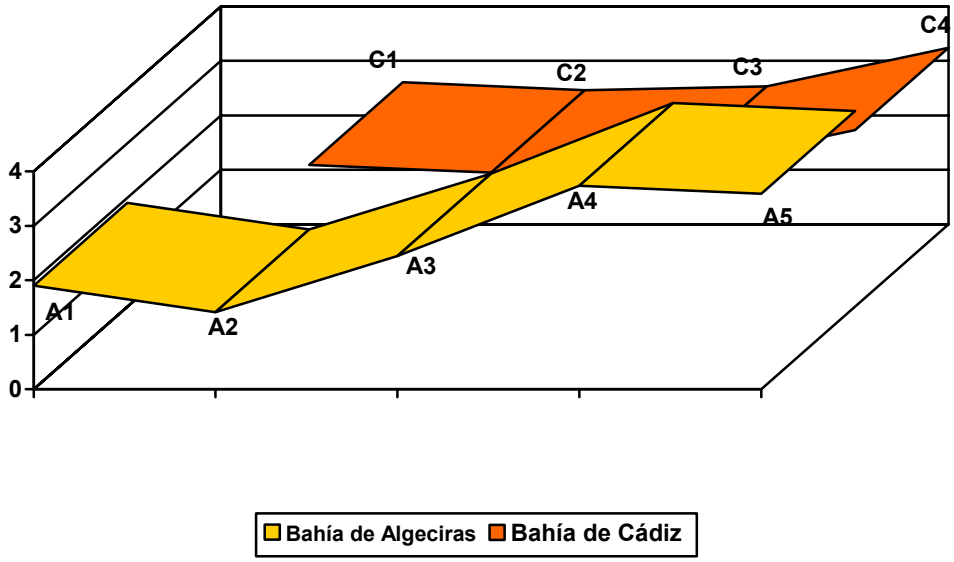


Figura 57: ICM_{10} en muestras de *balanus spp.*

En las gráficas anteriores puede observarse un perfil bastante uniforme del ICM_{10} en la bahía de Cádiz en ambos tipos de muestras. El análisis de las aguas presenta un valor del ICM_{10} en esta bahía superior en todos los puntos al de la bahía de Algeciras. Esto varía si embargo en las muestras de cirrípedos, donde el contenido metálico de los puntos A4 y A5 se elevan por encima de los valores de la bahía de Cádiz, si bien este hecho ha sido explicado anteriormente por las elevadas concentraciones de determinados metales que estas muestras presentan en estas zonas.

4.3 ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS.

En este último apartado realizaremos un análisis de cada metal en la zona objeto de estudio diferenciando las dos bahías así como si los resultados provienen de las muestras de aguas o de las de *balanus spp.* Para ello nos valdremos de las siguientes tablas:

Tabla 27: Concentración (µg/l) de metales en muestras de aguas en los puntos comunes.

PUNTOS MUESTREO		METALES MEDIDOS									
		Cu	Zn	Mn	Ni	Cr (VI)	Cd	Pb	As	Hg	Ag
BAHÍA DE CÁDIZ	C1	2,30	12,5	1,50	0,700	<0,5	0,020	<1,0	1,80	<0,1	<0,1
	C2	1,90	14,3	2,50	0,800	<0,5	0,020	<1,0	1,90	<0,1	<0,1
	C3	2,10	16,0	2,80	0,700	<0,5	0,030	<1,0	2,20	<0,1	<0,1
	C4	2,50	14,5	4,60	0,900	<0,5	0,020	<1,0	1,80	<0,1	<0,1
	VALOR MEDIO	**2,20**	**14,3**	**2,85**	**0,770**	**<0,5**	**0,023**	**<1,0**	**1,93**	**<0,1**	**<0,1**
BAHÍA DE ALGECIRAS	A1	0,700	10,5	0,800	0,600	<0,5	0,020	<1,0	1,80	<0,1	<0,1
	A2	0,800	18,0	0,900	0,800	<0,5	0,010	<1,0	1,60	<0,1	<0,1
	A3	0,800	14,0	1,20	0,800	<0,5	0,020	<1,0	1,70	<0,1	<0,1
	A4	1,00	13,0	0,800	0,900	<0,5	0,010	<1,0	1,70	<0,1	<0,1
	A5	1,50	24,3	2,60	0,800	<0,5	0,020	<1,0	1,70	<0,1	<0,1
	VALOR MEDIO	**0,960**	**16.0**	**1,26**	**0,780**	**<0,5**	**0,016**	**<1,0**	**1,70**	**<0,1**	**<0,1**

Tabla 28: Concentración (mg/kg) de metales en muestras de *balanus spp.* en puntos comunes.

PUNTOS MUESTREO		METALES MEDIDOS									
		Cu	Zn	Mn	Ni	Cr (VI)	Cd	Pb	As	Hg	Ag
BAHÍA DE CÁDIZ	C1	63,1	1295	22,8	0,74	1,12	0,60	0,48	1,82	0,032	0,56
	C2	38,9	758	22,7	1,06	1,17	0,41	0,73	2,05	0,052	0,31
	C3	59,2	1096	27,4	1,03	1,36	0,56	0,77	2,51	<0.01	0,40
	C4	70,4	1571	27,8	1,01	0,99	0,61	0,63	3,15	0,088	0,39
	VALOR MEDIO	**57,9**	**1180**	**25,2**	**0,96**	**1,16**	**0,55**	**0,65**	**2,38**	**0,046**	**0,42**
BAHÍA DE ALGECIRAS	A1	24,9	276	6,64	1,02	0,63	0,27	0,39	1,93	0,051	2,06
	A2	23,6	213	6,54	0,67	0,61	0,61	0,26	2,14	<0.01	0,72
	A3	29.0	206	32,0	1,93	1,62	0,39	0,53	2,59	0,049	0,49
	A4	32,4	373	20.0	6,44	8,93	0,64	0,58	2,33	0,060	0,74
	A5	62,0	1043	38,4	1,31	0,98	0,89	1,39	1,91	0,024	1,98
	VALOR MEDIO	**34,8**	**422**	**20,7**	**2,27**	**2,55**	**0,56**	**0,63**	**2,18**	**0,040**	**1,20**

En ambos tipos de muestras los metales más abundantes son: cobre, zinc y manganeso. En cuanto a los metales menos concentrados, las muestras de aguas presentan el siguiente orden, de mayor a menor concentración: arsénico, plomo, níquel, cromo, plata, mercurio y cadmio. Si embargo el orden en las muestras de *balanus spp.* es distinto: arsénico, cromo, níquel, plata, plomo, cadmio y mercurio.

A pesar de esta alteración del orden en cuanto a la abundancia de los metales, sí se respetan en general las proporciones de un mismo metal en las dos bahías de un tipo de muestra al otro.