



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA

“CALIDAD, PERTINENCIA Y CALIDEZ”

UNIDAD ACADÉMICA CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO**

TEMA:

**“EVALUACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS EN TRES
LOCALIDADES DE LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL
ORO, 2014.”**

AUTOR:

Alfonso Olmedo Marín Medina

TUTOR:

Dr. Víctor Hugo González Mg. Sc.

MACHALA – EL ORO - ECUADOR

2015

CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORIA.

Yo Alfonso Olmedo Marín Medina , con cédula de ciudadanía 070602954-3, egresado de la Carrera de Ingeniería Química de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud, de la Universidad Técnica de Machala, responsable del presente Trabajo de Titulación **“EVALUACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS EN TRES LOCALIDADES DE LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO, 2014.”**, Certifico que la responsabilidad de la investigación, resultados y conclusiones del presente trabajo pertenecen exclusivamente a mi autoría; una vez que ha sido aprobada por mi Tribunal de Sustentación autorizando su presentación. Deslindo a esta institución de Educación Superior de cualquier delito de plagio y cedo mis derechos de Autora a la Universidad Técnica de Machala para ella proceda a darle el uso que crea conveniente.

Alfonso Olmedo Marín Medina

C.I. 070602954-3

AUTOR

CERTIFICACIÓN.

El presente trabajo de Titulación **“EVALUACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS EN TRES LOCALIDADES DE LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO, 2014.”**, realizado por el autor Sr. Alfonso Olmedo Marín Medina, egresado de la carrera de Ingeniería Química, ha sido prolijamente dirigido y revisado, por lo tanto autorizo su presentación previo a la obtención del título de Ingeniero Química.

Dr. Víctor Hugo González, Mg. Sc.

TUTOR

RESPONSABILIDAD.

El presente trabajo de Titulación: Metodología utilizada, Resultados, Conclusiones y recomendaciones son de responsabilidad única y exclusiva del autor.

Alfonso Olmedo Marín Medina

C.I. 070602954-3

DEDICATORIA.

A Dios por haberme permitido la culminación de mi carrera profesional con éxito.

Con todo cariño, a mis padres y hermanos, porque en ellos encontré paciencia apoyo necesario para obtener un triunfo más en mi vida, todo lo que pude obtener gracias a dios y a mi familia que siempre está conmigo.

Alfonso Olmedo Marín Medina

AGRADECIMIENTOS.

A mi familia, por haberme ayudado a terminar mi carrera profesional.

Al Dr. Víctor Hugo González, el Ing. Byron Lapo y a la Dra. Mairin Lemus, por su apoyo en el presente trabajo de investigación.

A la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud que me formo como profesional.

Alfonso Olmedo Marín Medina

AUTOR

RESUMEN.

Los sedimentos tienen una capacidad extraordinaria de acumular metales en formas que son poco biodisponibles y difíciles de remover, debido a sus propiedades físicas y químicas, caracterizadas por su condición reductora y por ser ricos en materia orgánica y en sulfuros (Vane, Harrison, Kim, Moss-Hayes, & Long, 2009).

La acumulación de metales pesados en los sedimentos proviene de las actividades de origen antrópico, lo cual genera un cambio en las características fisicoquímicas de los sedimentos lo que constituyen un peligro para la biota acuática y el ser humano. Los metales pesados se acumulan en los sedimentos marinos, actúan como fuente contaminantes de la biota, por lo que resulta importante evaluar la concentración de metales en los sedimentos como una herramienta que permite rastrear el origen de los contaminantes en el medio y predecir los impactos que se pueden producir en los ecosistemas acuáticos. El presente trabajo se analizó por espectrofotometría de absorción atómica para determinar el contenido total de Hg, Pb y Cd en los sedimentos con nebulización a la llama y con la generación de hidruros con atomización en una celda de cuarzo para la determinación de Hg.

A partir del análisis de los resultados, se puede concluir que los sedimentos representan un riesgo para la biota debido a que, la concentración de Hg, en los sedimentos fueron muy elevadas en todos los puntos de muestreo, estos resultados, junto con la normas de calidad canadiense (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2001) y (concentración de efecto probable - PEL) norma norteamericana, sugieren un evidente deterioro en la calidad ambiental en las tres localidades del perfil costanero de la provincia de El Oro por la alta concentración de Hg, los que sobrepasan los límites establecidos por ambas normas, en especial en la localidad de Estero Huaylá donde la concentración fue mayor a las localidades de Bajo Alto y El Coco. El contenido de Pb y Cd total en sedimentos superficiales fue baja y no sobrepasa los límites permisibles de la norma canadiense y norteamericana.

ABSTRAC.

Sediments have an extraordinary ability to accumulate metals in ways that are poorly bioavailable and difficult to remove, one of their due physical and chemical properties, characterized for their reductive condition of being rich in organic matter and sulphides (Vane, Harrison, Kim, Moss-Hayes, & Long, 2009).

Heavy metals are a major source of anthropogenic activities, to which has been subjected generating a change in the physicochemical characteristics of the sediments and constitute a hazard to aquatic biota and humans. Marine sediments, is one of the main reservoirs of these elements act as contaminants in biota source, so it is important to assess the concentration of metals as a tool to trace the origin of pollutants in the environment and predict impacts that may occur in aquatic ecosystems. This work was analyzed by atomic absorption spectrophotometry to determine the total content of Hg, Pb and Cd with spray flame and hydride generation with atomization in a quartz cell for the determination of Hg in surface sediments.

From the analysis of the results, we can conclude that the sediments represent a risk to biota because the concentration of Hg in the sediments were high in all sampling points, these results, together with the rules Canadian quality (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2001) and (probable effect concentration - PEL) American standard, suggest an obvious deterioration in environmental quality in three locations of coastal profile of the province of El Oro for the high concentration of Hg, the 10s that exceed the limits set by both standards, especially in the town of Estero Huaylá where the concentration was higher at locations Low High and El Coco. The contents of Pb and Cd in surface sediments overall was low and does not exceed the permissible limits of Canadian and American standard, so these metals can not be considered contaminants in surface sediments analyzed.

ÍNDICE GENERAL.

CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORIA.....	ii
CERTIFICACIÓN.....	iii
RESPONSABILIDAD.....	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
ABSTRAC.....	viii
ÍNDICE GENERAL.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiv
INDICE DE GRÁFICOS.....	xv
INTRODUCCIÓN.....	1
PROBLEMA.....	4
JUSTIFICACIÓN.....	4
OBJETIVOS.....	5
PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN.....	6
VARIABLES.....	6
Variable independiente.....	6
Variable dependiente.....	6
HIPÓTESIS.....	6
1. MARCO TEÓRICO.....	7
1.1. SEDIMENTOS.....	7
1.2. Sedimentos en suspensión.....	7
1.3. Aspectos hidrodinámicos.....	8
1.4. Contaminación de los sedimentos.....	9

1.5.	METALES PESADOS.....	10
1.5.1.	Cadmio (Cd).....	11
1.5.2.	Plomo (Pb).....	12
1.5.3.	Mercurio (Hg).....	13
1.6.	Vías de entrada en el medio acuático de los metales pesados.....	15
1.7.	Origen de la contaminación por metales pesados en suelo.....	15
1.7.1.	Origen natural.....	16
1.7.2.	Origen Antropogénico.....	16
1.7.3.	Origen Industrial.....	16
1.7.4.	Origen Agropecuario.....	16
1.9.	TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS.....	18
1.10.	Importancia de los análisis de los metales pesados.....	19
1.11.	Antecedentes.....	20
1.12.	POTENCIAL DE HIDRÓGENO (pH).....	21
1.12.1.	pH Marino.....	22
1.12.2.	Importancia de la granulometría de los sedimentos.....	22
1.13.	MATERIA ORGÁNICA.....	22
1.14.	IMPORTANCIA DEL ANÁLISIS DE LOS METALES PESADOS.....	24
1.14.1.	Métodos analíticos.....	24
1.14.2.	Determinación de metales pesados mediante espectrometría de absorción atómica. 27	
1.14.3.	Espectroscopia de Absorción Atómica por Generador de Hidruros.....	28
1.14.4.	Espectrometría de Absorción Atómica por Llama.....	28
2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	30
2.1.	TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	30

2.1.1.	Transversal.....	30
2.1.2.	Experimental.....	30
2.2.	LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	30
2.3.	UNIVERSO DEL TRABAJO.	30
2.4.	TIPO DE MUESTRAS.....	30
2.5.	MATERIALES A UTILIZARSE.....	31
2.5.1.	Reactivos.	31
2.6.	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.	32
2.6.1.	Muestreo, Preservación y Tratamiento.....	32
2.6.2.	Muestras de Sedimentos.	33
2.6.3.	Método de Extracción por Digestión Ácida para la Determinación de metales totales de Hg, Pb y Cd.....	34
2.6.4.	Método de Extracción por Digestión Ácida para la Determinación de metales biodisponibles de Hg, Pb y Cd.....	34
2.7.	Procedimiento de análisis para la determinación de plomo, mercurio y cadmio en el espectrofotómetro de absorción atómica.	34
2.7.1.	Lecturas de Cadmio y Plomo.	34
2.7.2.	Lecturas de Mercurio.....	35
2.7.4.	Determinación de Materia Orgánica.....	37
3.	RESULTADOS.....	38
3.1.	CARACTERIZACIÓN DE LOS SEDIMENTOS EN LAS TRES LOCALIDADES. 38	
3.2.	CONCENTRACIÓN DE METALES TOTALES.....	39
3.2.1.	CONCENTRACIÓN DE Hg EN LAS ZONAS DE LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO.	39

3.2.2.	CONCENTRACIÓN DE Hg DE LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO	41
3.2.3.	CONCENTRACIÓN DE Pb EN LAS ZONAS DE LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO.	42
3.2.4.	CONCENTRACIÓN DE Pb TOTAL EN LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO	44
3.2.5.	CONCENTRACIÓN DE Cd TOTAL EN LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO.	45
3.2.6.	CONCENTRACIÓN DE Pb BIODISPONIBLE EN LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO.	45
4.	CONCLUSIONES	46
5.	RECOMENDACIONES	48
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	49

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Concentraciones de Pb en varias matrices medioambientales ($\mu\text{g/g}$).	13
Tabla 2. Concentraciones de Hg en varias matrices medioambientales ($\mu\text{g/g}$).....	14
Tabla 3. Enfermedades relacionadas con el mercurio.	15
Tabla 4. Preparación de estándares para realizar las curvas de calibración.	36
Tabla 5. Localización geográfica de los puntos de muestreo, concentración promedio de Hg, Pb y Cd (mg.Kg^{-1} en peso seco), el contenido promedio de materia orgánica y pH.	38

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Procesos interacción sedimento - agua.	2
Figura 2. Esquema de procesos físicos que determinan el proceso de transferencia de metales entre los sedimentos del lecho y la columna de agua.	8
Figura 3. Ciclo del Cadmio	12
Figura 4. Fuentes de plomo en el ambiente.....	18
Figura 5. Diagrama de movilidad de los metales pesados.	19
Figura 6. Localidades donde se realizó la recolección de muestra, A (Bajo Alto), B (El Coco), C (Estero Huaylá).	32
Figura 7. Espectrofotómetro de absorción atómica (AAS)	35

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Concentración de Hg (mg.Kg^{-1} en peso seco) en sedimentos superficiales recolectadas en tres zonas de cada localidad de Bajo Alto (Zona A), El Coco (Zona B) y Estero Huaylá (Zona C). La columna central indica la media.	39
Gráfico 2. Concentración de Hg (mg.Kg^{-1} en peso seco) en sedimentos superficiales de tres localidades del perfil costanero de la provincia de El Oro.	41
Gráfico 3. Concentración de Pb (mg.Kg^{-1} en peso seco) en sedimentos superficiales en tres zonas de cada localidad.	42
Gráfico 4. Concentración de Pb (mg.Kg^{-1} en peso seco) en sedimentos superficiales de tres localidades del perfil costanero de la provincia de El Oro.	44

INTRODUCCIÓN.

Dentro de los ecosistemas acuáticos, los sedimentos tienen una función vital como una eficiente almacenamiento natural para diversas sustancias, así también como un regulador de los procesos que ocurren en las profundidades del mar, estos constituyen el principal acumulador de la mayoría de las sustancias de origen antrópico que interactúan con los organismos vivos y otros componentes de la biota, que hacen posible el flujo de estos materiales a la columna de agua y a la cadena alimentaria (Peinado, Mogollon, & Bifano, 1987).

Los sedimentos representan una fuente de información de la interacción hombre-océano, y los efectos que el hombre poder ejercer sobre el medio ambiente. La zona costera de la provincia de El Oro es una variable de interacción e intercambio entre los ecosistemas; marino y terrestre. En ella se encuentran los estuarios y cuencas hidrográficas, estas zonas se han convertido en grandes depósitos de diversas sustancias contaminantes, entre las que se encuentran los metales pesados, los cuales constituyen un grupo de elementos que en el ambiente marino ha sido muy estudiada debido a su alta toxicidad (Moose, Presley, & Taylor, 1993). El aporte de metales pesados al medio ambiente proviene de variadas fuentes, siendo una de ellas de tipo litogénico o geoquímico, no obstante, la mayor concentración de proviene de origen antrópico (Daskalakis & Connors, 1995) (Henrichs, 1992).

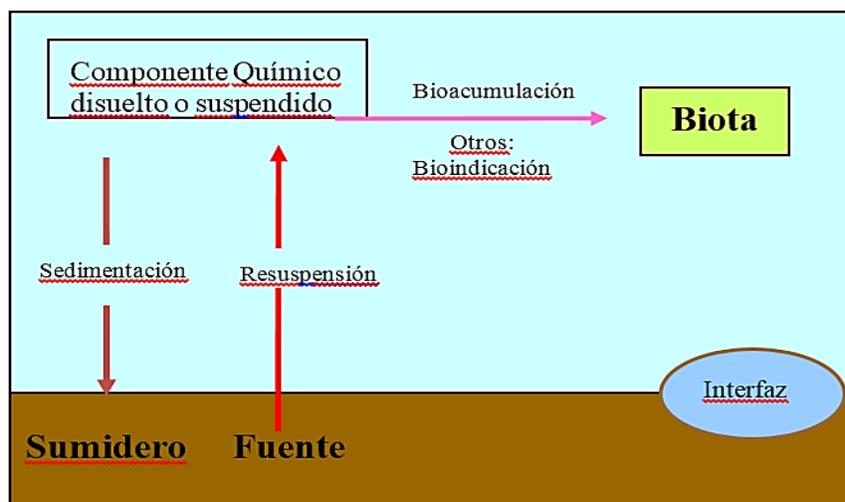
Los metales pesados están presente en el ambiente de forma natura, sin embargo la intervención humana modifica la concentración y as formar químicas de los metales en los compartimientos (suelos, aguas subterráneas y superficiales, aire y seres vivos) (Moreno M. , 2003).

La presencia de metales pesados en el ambiente debe causar preocupación a nivel mundial debido a su naturaleza tóxica y persistente, su poder de bioacumulación y su riesgo para la salud humana (Rainbow, 1995). Los metales considerados tóxicos y riesgosos para el ambiente son el Hg el Cd y el Pb (Páez, 1996). Algunos, como el cinc, el manganeso y el cobre, son necesarios para la vida a bajas concentraciones; pero en general, cuando estas aumentan en los ecosistemas, muchos organismos experimentan estrés, y disminuyen sus posibilidades de sobrevivir (Bernot & Brandenburg, 2013).

Los metales pueden ser oxidados, reducidos o acomplejados, y se debe al dinamismo de su entorno químico. La química de los metales pesados en ambientes marinos, es una manifestación de todos los equilibrios entre varios componentes, el más importante de todos es el agua de mar, seguido de los sedimentos. Las características fisicoquímicas tanto del agua como del sedimento juegan un papel importante en el contenido y comportamiento de estos elementos (Martínez, Rodríguez, & Senior, 2002).

El análisis de sedimentos se ha usado ampliamente como un indicador medioambiental para evaluar la magnitud de la contaminación en un sistema acuático, como estos continuamente interactúan con la fase líquida, es conveniente combinar análisis de sedimento y agua. Los sedimentos actúan como portadores y posibles fuentes de contaminación, comportándose como un reservorio de contaminantes (FDEP, 1994). Las determinadas condiciones fisicoquímicas pueden tener efectos dañinos sobre la biota la cual actúa como bioindicador, como también transfiriendo compuestos tóxicos a lo largo de la cadena trófica por bioacumulación (Fig. 1) (EPA, 2009).

Figura 1. Procesos interacción sedimento - agua.



Fuente: modificado de (Buffle & De Vitre, 1994).

Debido a que la dinámica sedimentaria de los ríos y estuarios determina en gran medida la distribución de contaminantes y su disponibilidad en la columna de agua a lo largo del tiempo, el objetivo de la presente investigación fue evaluar de forma preliminar las características

fisicoquímicas en los sedimentos a lo largo del perfil costanero de la provincia de El Oro. (En tres localidades, El Estero Huaylá, Sector del Coco y Bajo Alto).

PROBLEMA.

Las actividades humanas que se desarrollan en las riberas de los ríos han ejercido un efecto negativo en la concentración y movilidad de los metales que se depositan en los sedimentos de las desembocaduras de los ríos que son arrastrados hacia toda la zona costera de la Provincia de El Oro.

Esta alteración proviene del uso indiscriminado de productos químicos agrícolas y mineros, la contaminación por aguas residuales domésticas e industriales, las cuales son causantes de la acumulación de metales pesados como el plomo, mercurio y cadmio en los sedimentos del estero debido a su origen químico.

El plomo es un componente para la fabricación de pinturas, gasolinas y enseres domésticos, el cadmio en la fabricación y en sintetización de esmaltes se usa óxido de cadmio, en la fabricación de electrodos negativos de baterías de Níquel-cadmio, pilas y galvanotecnia se usa Hidróxido de cadmio, el mercurio utilizado en focos ahorradores e insecticidas que contienen compuestos mercuriales (aproximadamente el 10% de la basura está compuesta de metales).

Para la extracción de oro, la mayor afectación se genera al descargar de los drenajes provenientes de los residuos del material refractario que contienen mercurio a los ríos provenientes del cantón la Camilo Ponce Enríquez provincia del Azuay, donde se encuentra una actividad minera de gran magnitud.

JUSTIFICACIÓN.

Es importante conocer la concentración de metales pesados ya que estos contaminantes persisten en el ambiente debido a su toxicidad, la cual representa un serio problema para salud de los moradores de las tres localidades de la zona costera de la provincia de El Oro.

Los sedimentos son receptores de residuos sólidos y líquidos producidos por las poblaciones de las áreas de estudio, estos residuos ya sean orgánicos o inorgánicos, industriales o domésticos, son descargados hacia el mar, dado que el manejo deficiente de estos residuos está ligado a los cambios en las características fisicoquímica del sedimento.

El crecimiento poblacional de las zonas donde se ha realizado la toma de muestras, las descargas de contaminante a los ríos por parte del sector minero, el uso excesivo de pesticidas de uso agrícola, es la razón por la cual se planteó la evaluación fisicoquímica de los sedimentos, para que así también se pueda determinar las posibles fuentes de contaminación las mismas que están afectando a la biota marina que habita en los sedimentos.

El conocimiento de los niveles de contaminación de metales pesados nos permitiría la toma de decisiones adecuadas en el campo de la salud, el medio ambiente y en general en el plano social repercutiendo positivamente.

OBJETIVOS.

Objetivo General.

- Evaluar las características fisicoquímicas de los sedimentos superficiales en tres localidades de la zona costera de la provincia de El Oro.

Objetivos Específicos.

- Cuantificación de Hg, Pb y Cd en los sedimentos de la zona costera de la provincia de El Oro.
- Determinación de la biodisponibilidad de Pb y Cd.
- Cuantificar el pH en los sedimentos de la zona costera de la provincia de El Oro.
- Determinar la materia orgánica en los sedimentos de la zona costera de la provincia de El Oro.
- Comparar los valores de las concentraciones de metales pesados en los sedimentos de la zona costera de la provincia de El Oro con los límites permisibles con la norma CEQG (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2013)- Valores Guías de Calidad Ambiental Canadiense: sedimentos marinos (CEQG, 2013).

PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

¿Qué procedimientos debemos utilizar para la determinación de los parámetros fisicoquímicos en sedimentos superficiales?

¿Cuáles son los puntos con mayor concentración de metales pesados?

¿Cuáles son las concentraciones de los metales pesados se encuentran en los sedimentos de la zona costera de la provincia de El Oro?

¿Están dentro de los límites máximos permisibles de la norma CEQG, 2013 la concentración de los metales pesados de los sedimentos superficiales de la zona costera de la provincia de El Oro?

¿Cuál es la cantidad de metales pesados biodisponibles en los sedimentos superficiales de la zona costera de la provincia de El Oro?

¿Qué efectos tiene la presencia de metales pesados en la biota?

VARIABLES

Variable independiente

- Localidades de muestreo de la zona costera de la provincia de El Oro.

Variable dependiente

- La concentración de los metales pesados en los sedimentos.

HIPÓTESIS.

Las descargas domésticas e industriales incrementan la concentración de metales pesados en los sedimentos en la zona costera de la provincia de El Oro.

1. MARCO TEÓRICO.

1.1. SEDIMENTOS.

Se llama sedimentos a las partículas procedentes de las rocas o suelos y que son acarreadas por las aguas que escurren. Todos estos materiales, después de cierto tiempo finalmente son depositados a lo largo de los propios cauces, en lagos, en presas de almacenamiento, en la planicie y hasta el mar (Blackwell, 2009).

Los sedimentos se van formando por acumulación de materiales de origen detrítico, químico u orgánico, resultantes de la erosión de rocas, precipitación de elementos disueltos en el agua, acumulación de materia orgánica; depositándose al disminuir la energía del fluido que los transporta (agua o viento). Su composición depende de los materiales que lo originan por procesos de meteorización u otros influenciados por el hombre (Mc. Bride, 1994).

En general, la composición química de un sedimento resulta de un componente orgánico (microorganismos, residuos, detritus) e inorgánico. Los inorgánicos son generados en la erosión de las rocas, en los materiales sueltos y consolidados, además de compuestos generados por precipitación de sales disueltas, tales como sulfatos, carbonatos y sílice (Hakanson, 1994).

La naturaleza química primaria de un sedimento está determinada por los procesos de meteorización que lo han originado y de fraccionamiento mecánico (lavado) por efecto del transporte y la deposición (Pehlivan, 2010). La composición original puede cambiar después de la deposición por procesos de diagénesis, litificación y metamorfismo (Huerta, 2006).

1.2. Sedimentos en suspensión.

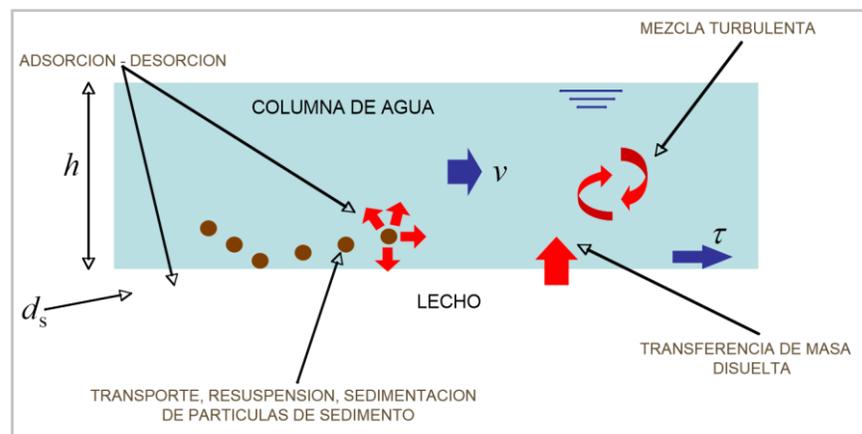
Todas las corrientes llevan materiales suspendidos, los cuales tienden a sumergirse al fondo del canal, o bien dichas partículas llegan a un embalse donde su velocidad y turbulencia son reducidas. Las partículas pequeñas pueden permanecer en suspensión por un largo tiempo y algunas veces cruzan la presa a través de compuertas, turbinas o vertedores para determinar la cantidad de sedimentos suspendidos se realizan mediciones en las corrientes y dichas muestras son llevadas a un laboratorio. La muestra es filtrada para separar los sedimentos. Los sedimentos son secados y pesados expresando su concentración en el agua en unidades de en partes por

millón (ppm). El programa bandas reporta concentraciones de sedimentos en los ríos (Blackwell, 2009).

1.3. Aspectos hidrodinámicos.

La interacción entre el escurrimiento y el lecho en un cauce natural determina el comportamiento de los sedimentos al interior del sistema. Es en la interfaz agua/lecho en donde se realiza un intercambio constante de masa, calor, energía y momentum, a distintas escalas espaciales y temporales. El intercambio de masa disuelta entre los sedimentos de fondo y la columna de agua determinan en gran medida la calidad de esta última, debido a la capacidad de los sedimentos de adsorber contaminantes, como por ejemplo, metales pesados. Actualmente, existe suficiente evidencia que indica que la turbulencia de la columna de agua es un factor muy importante que determina dichas tasas de intercambio (Hondzo, 1998) (Steinberger & Hondzo, 1999), en conjunto con otros parámetros químicos. Por ejemplo, en el caso de los metales pesados, los procesos químicos básicamente determinan la disponibilidad de los solutos para ser transferidos desde los sedimentos a la columna de agua, pero la turbulencia domina los flujos másicos en la interfaz sedimento/agua. En particular, la turbulencia controla la existencia de vórtices que perturban la capa límite difusiva forzando tasas de intercambio mayores que las que se tendrían por efectos puramente moleculares (Huettel & Webster, 2001).

Figura 2. Esquema de procesos físicos que determinan el proceso de transferencia de metales entre los sedimentos del lecho y la columna de agua.



Fuente: (Centro Nacional del Medio Ambiente, 2010).

En la figura 2, v denota velocidad del flujo, h altura de escurrimiento, τ esfuerzo de corte de fondo, d_s tamaño del sedimento.

Los procesos de depositación y erosión de material fino presente en el lecho, que son controlados por la turbulencia del flujo (Niño, López, & García, 2003), determinan la posibilidad de retener los contaminantes adsorbidos en las partículas de sedimento en el lecho (en el caso de la sedimentación) aumentando sus tiempos de residencia o, por el contrario poner material fino en la columna favoreciendo procesos de desorción.

1.4. Contaminación de los sedimentos.

Todas las sustancias contaminantes tienen un origen natural o antrópico, estas sustancias están naturalmente en plantas suelos, animales y agua, por lo tanto es importante conocer sus concentraciones, sus flujos naturales y hasta qué punto pueden llegar por las actividades humanas. Los contaminantes se pueden dar de tres maneras, ser tomados por organismos directamente, por absorción o por ingestión de partículas, las mismas que pueden ser transportados a niveles más altos en la cadena trófica y así poder causar un daño no solo en el medio ambiente sino también en los seres humanos (Hernández & Navarro, 2012).

Los metales pesados en sedimentos se pueden determinar por dos tipos de análisis,; cuantificando la concentración total, que proporciona poca información sobre el comportamiento químico y posibles interacciones con la biota, y por la especiación o estudio de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal, a través de extracciones químicas secuenciales. Esta última proporciona información acerca del origen, formas químicas, disponibilidad biológica, movilización y transporte, de estos elementos en ambientes acuáticos (Martinez, Gomez, Martinez, Castillo, & Santiago, 2000).

En los océanos la contaminación puede estar en la columna de agua en disolución o adsorbidos a partículas. Muchos de los contaminantes (metales pesados) que interesan en el medio marino tienen una baja solubilidad en agua y una alta afinidad por partículas, de esta forma pueden alcanzar el fondo del mar por su alta densidad y una vez así incorporarse a los sedimentos marinos (Banerjee & Singh, 2000).

Los sedimentos marinos están compuestos de tierra firme y de sustancias extraídas de su disolución en el agua por procesos biológicos o químicos. Hay dos clasificaciones que podemos aplicar a los sedimentos marinos sin que nos interese cómo llegó a donde está situado. Una se basa en el tamaño del grano del sedimento y otra en su composición. La mayor parte de los sedimentos contienen partículas de distinto tamaño y su composición es variada. Los más importantes son los minerales de la arcilla, que son los minerales silicatados formados por meteorización de rocas (Singh, Hasnain, & Banerjee, 1999).

1.5. METALES PESADOS.

Se habla mucho de los metales pesados, sin indicarse qué son, y específicamente el cómo y por qué son peligrosos. Metales pesados son aquellos elementos químicos que tienen un peso atómico comprendido entre 63.55 gr (Cu) y 200.59 gr (Hg), y que presentan un peso superior a 4 gr. cc⁻¹, cabe recalcar que en esta categoría entran prácticamente todos los elementos metálicos de alto valor económico, por tanto, de interés minero (Naylor, 2007).

Se considera metales pesados a los elementos metálicos que tiene una densidad igual o superior a 6 g/cm³ cuando está en forma elemental, su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0.1% y casi siempre menor al 0.01%. Bajo esta denominación se agrupan todos los elementos presentes en una muestra a concentraciones no detectables mediante técnicas de análisis, de forma que se consideran elementos trazas a los elementos detectables en un rango de concentración 100 a 0.01 mg/kg y se reserva el término ultratrazas a niveles comprendidos entre 0.01 mg/kg y 10 µg/kg (Galán & Romero, 2008).

Lo que hace tóxicos a los metales pesados no son en general sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse, y casi más importante aún, el tipo de especie que forman en un determinado medio. Cabe recordar que de hecho los seres vivos “necesitan” (en pequeñas concentraciones) a muchos de estos elementos para funcionar adecuadamente como por ejemplo, el cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, vanadio, estroncio, y zinc. El caso del hierro es notable entre éstos, siendo vital para la formación de hemoglobina (Wu, y otros, 2013).

Todos los metales pesados se encuentran presentes en los medios acuáticos (el agua químicamente pura no existe en la naturaleza), aunque sus concentraciones (en ausencia de contaminación) son muy bajas (Bascones, 2003).

Dentro de los metales pesados se distinguen dos grupos:

Metales pesados sin función biológica conocida: Metales cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos, provocan disfunciones en sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son, principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi.

Los metales pesados han sido objeto de atención por sus características contaminantes peculiares (Facchinelli, Sacchi, & Mallen, 2001).

Con frecuencia se encuentran como cationes que interactúan fuertemente con la matriz del suelo, lo que en ocasiones se traduce en que incluso a altas concentraciones pueden encontrarse en forma química no dañina o inerte. Sin embargo estos metales pueden movilizarse y cambiar de forma química debido a cambios en las condiciones medioambientales, cambios en el uso del suelo o por saturación de la capacidad de tamponamiento del suelo. Por esta razón se les ha catalogado como bomba de relojería química (Stigliani, 1993).

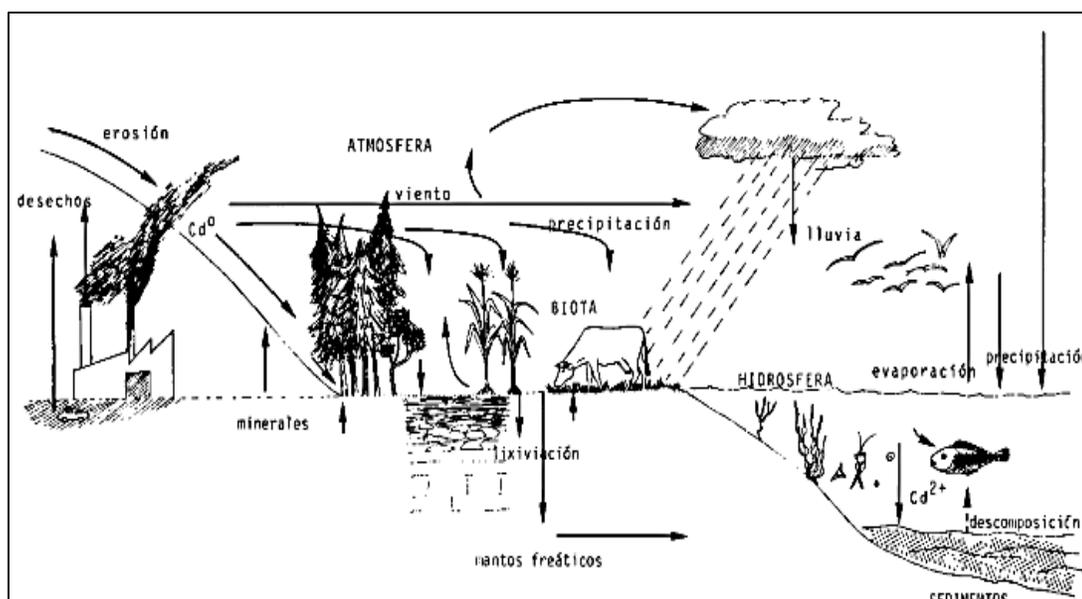
1.5.1. Cadmio (Cd).

La mayor parte de cadmio que se emite a la atmósfera se deposita en la tierra y en las aguas de la región cercana a las fuentes de emisión; a partir de esta, el cadmio es ingerido por los organismos y transportados a todos los eslabones de las cadenas alimenticias. En aguas superficiales, el cadmio se presenta como ion libre, en este medio se une a la materia particulada. Cuando las aguas dulces llegan al mar, el ion cadmio al igual que los iones de otros metales pesados, tienden a depositarse en los sedimentos y así queda limitado a las aguas de las costas y los estuarios (Badillo German, 1991).

1.5.1.1. Efectos en el medio abiótico.

La mayor parte del cadmio que se emite a la atmósfera se deposita en la tierra y en las aguas de la región cercana a la fuente de emisión. A partir de estar, el cadmio es ingerido por los organismos y transportado a todos los eslabones de la cadena alimenticia. Esta vía de asimilación es la principal ruta del cadmio para los animales y el hombre.

Figura 3. Ciclo del Cadmio



Fuente: (Henrichs, 1992).

1.5.2. Plomo (Pb).

Es un componente natural de la corteza terrestre, y se encuentran comúnmente en los suelos, plantas y agua a niveles traza. La aparición de Pb metálico en la naturaleza es poco frecuente.

Los efectos tóxicos producidos por el Pb son conocidos desde hace más de 2000 años y a pesar de ello continúa siendo un importante tema de salud pública en la mayoría de los países industrializados. Puede afectar a casi todos los órganos y sistemas del organismo. El más sensible es el sistema nervioso, especialmente en los niños (en forma orgánica). También daña los riñones y el sistema reproductivo. La conexión entre estos efectos y la exposición a bajos niveles de Pb es incierta (Casas, 1994) (Faulk, y otros, 2014).

Una de las principales fuentes de contaminación del ambiente es el proveniente de la combustión de la gasolina, en donde se usa como antidetonante, lo que puede representar una vía importante de entrada en la cadena alimenticia al consumir los animales de áreas contaminadas. Otra posible fuente de entrada son las pinturas de las instalaciones ganaderas, que puedan ser lamidas por los animales. Los Centros para el Control y la Prevención de Enfermedades federales (CDC por sus siglas en inglés) han determinado el nivel de Pb en la sangre, se considera elevado como 10 µg o más por dl (Redwood, Bernard, & Brown, 2000).

El principal factor que limita de la presencia de plomo en los cuerpos de agua, es la formación de hidróxido y carbonato insoluble. El intervalo de pH es de 5 y 7. (Domenech, 1995).

Tabla 1. Concentraciones de Pb en varias matrices medioambientales (µg/g).

Material	Concentración media	Rango
Rocas ígneas	1.5	0.2-13.8
Calizas	2.6	0.1-20.1
Areniscas	4.1	0.6-120.0
Esquistos	14.5	0.3-500.0
Petróleo	0.18	<0.003-1.11
Carbón	15.0	0.3-100.0
Lodos de depuradoras	14.3	3.0-30.0
Suelos	7.2	0.1-55.0
Sedimentos marinos	33.7	<0.40-455.0

Fuente: (Adriano, 1986).

1.5.3. Mercurio (Hg).

El planeta contiene 50 ng/g de Hg aproximadamente, principalmente como sulfuro. El mercurio se halla en cualquier tipo de rocas (ígneas, sedimentarias y metamórficas). El contenido de mercurio en muchas rocas ígneas por lo generalmente es <200 ng/g, con una concentración media inferior a 100 ng/g. Las rocas sedimentarias tienen contenidos de Hg por debajo de 200 ng/g, con excepción para esquistos que son mucho más elevados. Los esquistos con altos

porcentajes en materia orgánica están particularmente más enriquecidos por el mercurio (Rovina, 1993).

Tabla 2.Concentraciones de Hg en varias matrices medioambientales ($\mu\text{g/g}$).

Material	Concentración media	Rango
Rocas ígneas	-	5.0 -250.0
Calizas	40.0	40.0-220.0
Areniscas	55.0	<10.0-300.0
Esquistos	-	5.0-3250
Petróleo	-	20.0-2000
Carbón	-	10.0-8530
Rocas fosfatados	120.0	-
Suelos	70.0	20.0-150.0
Suelos cerca de depósitos de Hg	-	>250.0 mg/g
Agua dulce ($\mu\text{g/l}$)	0.03	0.01-0.10
Agua marina ($\mu\text{g/l}$)	0.10	0.005-5.0

Fuente: (Adriano, 1986).

El Hg es el único metal volátil que puede ser absorbido por los pulmones y la piel. Del Hg inhalado el cuerpo absorbe un 82%, almacenando en gran parte en el sistema nervioso, el Hg ingerido sólo se acumula el 7%. Por eso la inhalación es la fuente más peligrosa que la ingesta de mercurio (ATSDR, 2008).

Así pasan también a la circulación sanguínea, donde se transforma una parte del vapor de mercurio en óxido de mercurio, una forma del mercurio aún más tóxica que el vapor. Y puesto que la bilis y órganos como el hígado, el corazón y el riñón trabajan como un filtro sanguíneo, es aquí donde se almacena principalmente el metal tóxico (Becerril, y otros, 2007).

Tabla 3. Enfermedades relacionadas con el mercurio.

Contaminante	Relación con:	A concentraciones mayores de 3mg/l	
Mercurio	Efectos renales tubulares y glomerulares causadas por el mercurio	Se incrementan los riesgos de trastornos gastrointestinales	
	Efectos renales difusos causados por el cadmio	En condiciones de contaminaciones agudas, la respuesta es muy severa	
	Dolor abdominal, nauseas, vómitos, diarreas		
	Anemia extravascular		
	Fallo hepático		
	Shock		
	Coma y muerte súbita		
	Trastornos menstruales		

Fuente: (Instituto Nacional de Ecología, 2008)

1.6. Vías de entrada en el medio acuático de los metales pesados.

La *vía atmosférica*, es producido por la sedimentación de partículas que se emiten a la atmósfera ya sea por procesos naturales o antropogénicos, principalmente combustión de combustibles fósiles y la fundición de metales (Hernández & Pastor, 2008).

La *vía terrestre*, es producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados y otras causas naturales (Volke, Velasco, & Rosa, 2005).

La *vía directa*, es a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales (ATSDR, 2008).

1.7. Origen de la contaminación por metales pesados en suelo.

En los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc.) los metales pesados son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos. Por ello, vamos a distinguir entre un origen natural de metales pesados y otro antropogénico; si bien en

la práctica la distinción entre una contaminación de origen industrial, doméstico o natural y la producida por actividades mineras resulta difícil de discernir (Förstner & Salomons, 1980).

1.7.1. Origen natural.

Los metales pesados han existido desde siempre en la corteza terrestre, estos metales al meteorizarse se concentran en los suelos. Las concentraciones naturales de metales pesados en algún momento pueden llegar a ser tóxicas, ya que éstos tienen la capacidad de acumularse principalmente en plantas y producir efectos tóxicos para todos aquellos organismos que las consumen (Sánchez, 2003).

1.7.2. Origen Antropogénico.

La concentración de metales pesados y su movilidad en suelos ha aumentado por causas no naturales, siendo la actividad humana la fuente principal de este incremento de contaminación por metales pesados. Las actividades humanas que provocan una modificación del contenido natural de los metales pesados son muy variadas: vertido industriales, de productos químicos agrícolas, lodos residuales, gases de combustión (automóviles) y los residuos sólidos doméstico (Valencia & Cardona, 2013).

1.7.3. Origen Industrial.

La fuente de contaminación principal de metales sistemas acuáticos son las aguas residuales procedentes de las industrias, las mismas que usan el cauce fluvial para realizar sus descargas. A menudo estos vertidos no se someten a procesos de depuración o su tratamiento es inadecuado. Un alto grado de industrialización y urbanización es un gran riesgo de contaminación por metales pesados, especialmente en sedimentos anaerobios y ricos en sulfuros que favorecen la retención y concentración de metales (Annadurai, Jueng, & Lee, 2002).

1.7.4. Origen Agropecuario.

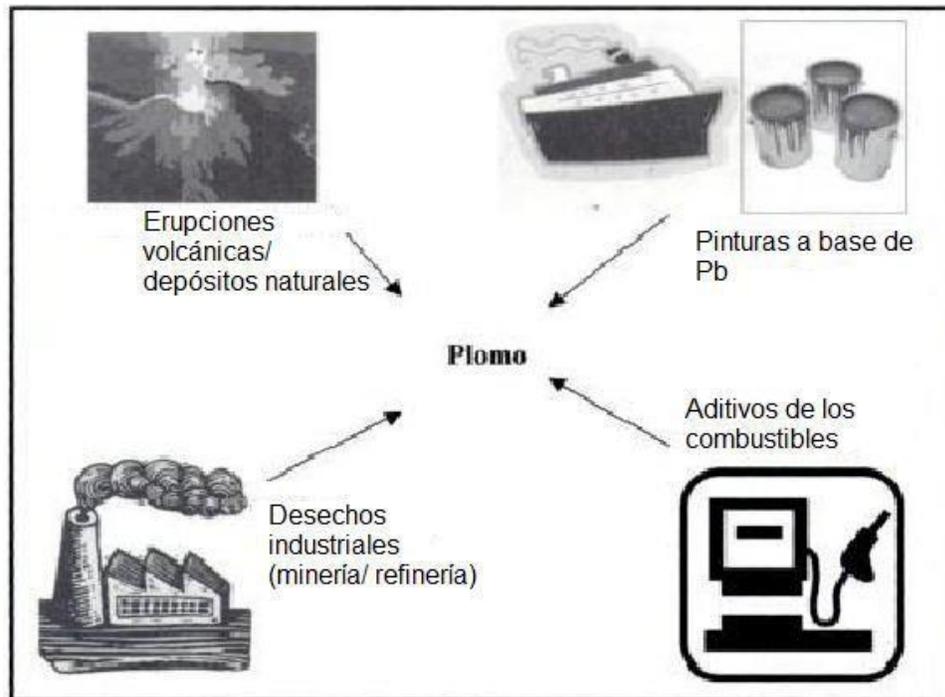
Los orígenes agrícolas de metales pesados en las aguas continentales son los causados por la lixiviación de los terrenos de cultivo en los que se ha producido una acumulación previa de

dichos elementos debido al uso o abuso de pesticidas, fertilizantes y desechos orgánicos susceptibles de ser utilizados como abono. Los metales presentes en los terrenos alcanzan los cursos de agua no sólo directamente al ser lixiviados por la escorrentía superficial (aguas de riego y de tormentas), sino también indirectamente al infiltrarse desde acuíferos previamente contaminados (D'Obyrn, Klojzy-Karczmarczyk, & Mazurek, 2014).

1.8. Daños en el ecosistema de los metales pesados.

La persistencia de metales pesados en el medio ambiente al igual que otros contaminantes metálicos, es desfavorable para la flora y fauna, con repercusiones indeseables para los humanos. De igual manera se manifiesta en los sistemas acuáticos, debido a que en algunos casos las reacciones de esos elementos desembocan en formas más tóxicas de los metales. Uno de los problemas más graves es la amplificación biológica de los elementos en la cadena trófica. Es conocido que el mercurio y sus compuestos son tóxicos para todos los organismos vivos. En los organismos vivos, los metales pesados, pueden producir una serie de desórdenes neurológicos, fisiológicos, de actividad enzimática, efectos teratogénicos, mutagénicos, desarrollo de problemas de reproducción, etc (Acquavita, 2010). La Agencia para la Protección Ambiental- EPA (1980, 1984) ha realizado numerosos estudios sobre la toxicidad y bioacumulación en plantas y animales acuáticos, en los cuales se explica ampliamente los efectos biológicos de la contaminación por metales pesados El plomo es uno de los metales de mayor distribución (Figura 3) no cumple ninguna función nutritiva, bioquímica ni fisiológica. Sus efectos sobre la salud humana son los mismos así se inhale o se ingiera y han sido ampliamente estudiados y documentados (EPA 1984a y FDA 1993), El plomo, el cobre y el mercurio hacen parte de los metales considerados como muy tóxicos y son considerados parte del grupo de metales pesados, sobre los que se han realizado la mayor cantidad de estudios sobre toxicidad y bioacumulación (Salamanca, Palacios, & Ospina, 2005).

Figura 4.Fuentes de plomo en el ambiente.



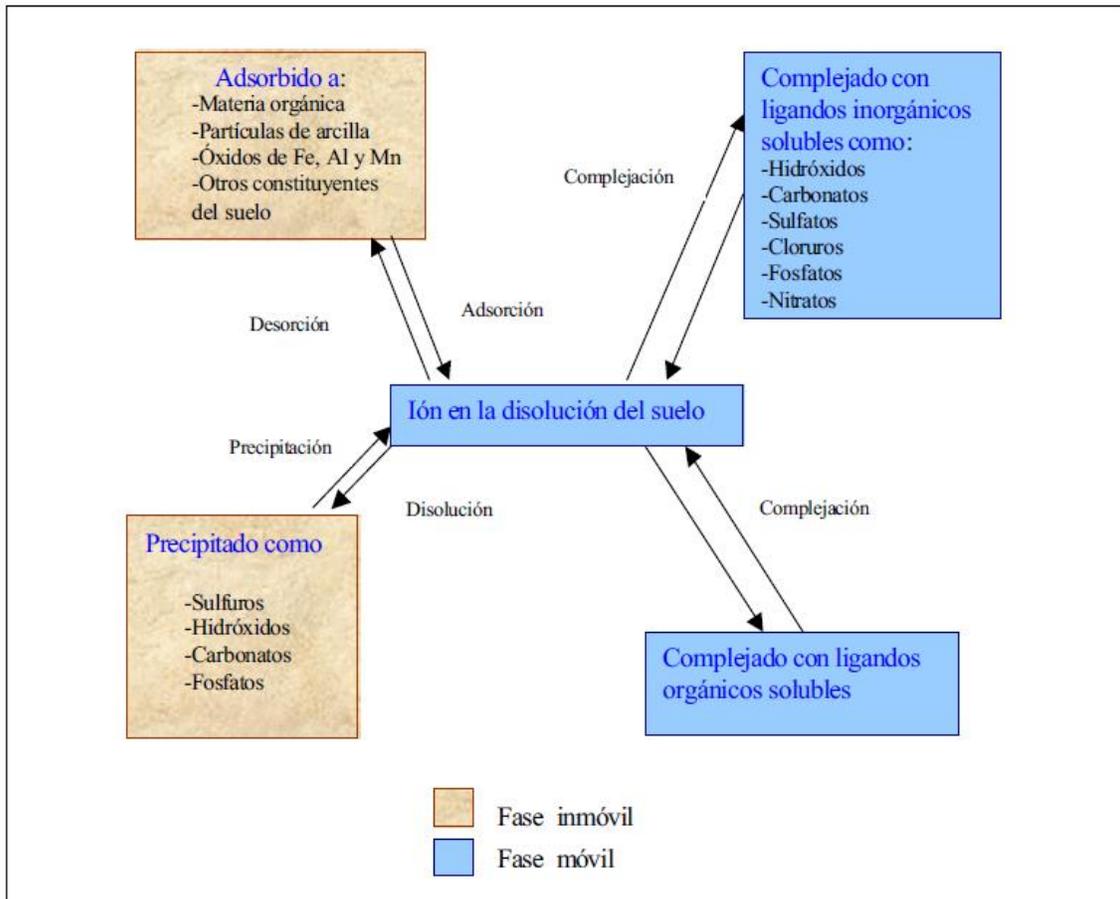
Fuente: (Salamanca, Palacios, & Ospina, 2005).

1.9. TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS.

La toxicidad de los metales pesados en los sedimentos no solo depende del tipo de elemento de que se trate y de la concentración que tenga, sino que tiene una especial incidencia la forma química o física en que se presente, esto se debe a su disponibilidad y por tanto el efecto contaminante que produce (De Armas & Castro, 2007).

En la figura 4 se muestra, un esquema de la forma en que los metales pesados están presentes en la fase móvil o en la fase inmóvil del suelo y el tipo de reacción química que permite el paso de una fase a otra.

Figura 5. Diagrama de movilidad de los metales pesados.



Fuente: (Sánchez, 2003)

1.10. Importancia de los análisis de los metales pesados.

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades. La presencia en el terreno de diferentes materiales y estructuras geológicas son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales, los que nos permiten saber, de no haber existido la actividad humana, que tipo de suelo atraviesa un cauce de agua (Martí, Filippini, & Salcedo, 2011).

La contaminación en los cuerpos de agua se produce, bien por la presencia de compuestos o elementos que normalmente no estarían si no fuera por la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana.

El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de origen litogénico o geoquímico a partir de los minerales que por causas de erosión, lluvias, etc. son arrastradas al agua. No obstante, actualmente la mayor concentración es de origen antropogénico o debida la actividad humana (Martins, y otros, 2012).

La minería, los procesos industriales, los residuos domésticos son fuente importante de contaminación, que aportan metales al aire, al agua y al suelo especialmente. La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental y si esta se halla reducida finamente aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos (Konhauser, y otros, 2011).

1.11. Antecedentes.

Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse. La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo. Durante las últimas cuatro o cinco décadas, la sociedad se ha transformado profundamente. La industrialización, la tecnificación y los avances en los sistemas y medios de producción han modificado notablemente el estilo de vida de las personas, y por descontento su alimentación. Todos estos cambios, además, han ido acompañados de la aparición y la liberación al medio ambiente de gran cantidad de sustancias, que en muchos casos, y por muy diversas vías, han acabado por incorporarse a los alimentos (Torres, 2007).

En los organismos vivos, los metales pesados, pueden producir una serie de desórdenes neurológicos, fisiológicos, de actividad enzimática, efectos teratogénicos, mutagénicos, desarrollo de problemas de reproducción, etc. La Agencia para la Protección Ambiental- EPA (1980, 1984) ha realizado numerosos estudios sobre la toxicidad y bioacumulación en plantas y animales acuáticos, en los cuales se explica ampliamente los efectos biológicos de la contaminación por metales pesados (Peña, Palacios, & Ospina, 2005). Según Powell (1997), los metales pueden ser clasificados dentro de tres grupos: 1) no críticos, 2) tóxicos, pero muy insolubles y muy raros y 3) muy tóxicos y de relativa accesibilidad. El plomo, el cobre y el mercurio hacen parte de los metales considerados como muy tóxicos y son considerados parte

del grupo de metales pesados, sobre los que se han realizado la mayor cantidad de estudios sobre toxicidad y bioacumulación (EPA, 2009).

Algunas de estas sustancias se originan como consecuencia de las actividades propias del sistema de vida actual: la utilización de combustibles fósiles, la incineración de residuos, la extracción de minerales. Otras, en cambio, son producto de actividades industriales concretas, como componentes de insecticidas, de pesticidas; refrigerantes de aparatos eléctricos; retardantes de llama en la fabricación de electrodomésticos y tejidos ignífugos, por citar algún ejemplo. Tenemos el mercurio en la extracción del oro, también como componente de medicinas veterinarias para el ganado vacuno, el arsénico como componente de pesticidas e insecticidas y herbicidas utilizados en la agricultura para el control de las malezas (Lino, 2014).

1.12. POTENCIAL DE HIDRÓGENO (pH).

El término pH proviene de la combinación de la letra p de la palabra potencia y la letra H del símbolo del elemento hidrógeno. Juntas, estas letras significan la potencia o exponente del hidrógeno.

En la práctica, las mediciones con electrodo de pH se efectúan comparando las lecturas en una muestra con las lecturas en las soluciones estándar cuyo pH ha sido definido previamente. Estas mediciones son determinaciones relativas y no determinaciones termodinámicas exactas de la actividad. Las mediciones con electrodo de pH pueden servir para detectar el punto final de titulación que dará una indicación de la acidez o la alcalinidad en términos de la concentración total, en lugar de darla en términos de la actividad (Flores de Labardin, 2001).

Es uno de los parámetros de más influencia en los procesos edáficos, en la reactividad del suelo y en la movilidad de los contaminantes. La concentración de un metal en la disolución del suelo y por tanto su biodisponibilidad y su toxicidad potencial, está controlada por las reacciones de adsorción y desorción que ocurren en la materia coloidal del suelo.

Estos procesos de adsorción de metales por el suelo se ven fuertemente influenciados por diversos parámetros edáficos y en concreto por el pH como se pone de manifiesto en numerosos estudios, en los que se comprueba que en general los suelos de pH más básicos presentan

adsorción más fuerte para los metales pesados que los de pH más ácidos., han estudiado la adsorción de cadmio y plomo en diferentes suelos y han comprobado la influencia del pH, estableciendo también en sus conclusiones que los suelos de pH más básico presentan mayor retención de los metales (Toribio & Romanyà, 2006).

1.12.1. pH Marino.

El agua marina "amortigua" el cambio en el grado de acidez por la composición iónica que tiene en disolución, por lo que el pH del agua de mar sufre pocas variaciones. En el agua de mar y a 0°C el punto neutro está en pH=7.33, el pH depende de la presión, la temperatura y ciertas sustancias modificadoras, que condicionan su valor hasta llevarlo a 8.1 Las sustancias químicas modificadoras son los sistemas carbonato y borato, los iones metálicos hidratados y la materia arcillosa particulada (Reinsch, Müller, Deubener, & Behrens, 2013).

1.12.2. Importancia de la granulometría de los sedimentos.

Esta tendencia es atribuida predominantemente a la adsorción, co-precipitación y complejación de metales en las capas superficiales de la partícula. Como es conocido, las pequeñas partículas tienen elevada área superficial con relación a su volumen y por consiguiente pueden retener altas concentraciones de metales. El área superficial específica de los sedimentos es dependiente de los parámetros granulométricos y la composición mineral (Caracciolo, y otros, 2012) (Singh, Hasnain, & Banerjee, 1999).

Por ello, muestras de sedimentos tomadas en puntos muy próximos, pueden presentar contenidos en metales muy diferentes, siendo la textura del sedimento la principal responsable de tales discrepancias (Zollmer & Irion, 1993). En limos y en las fracciones finas de arenas las concentraciones de metales generalmente disminuyen, al igual que en la fracción denominada como componentes de cuarzo (Murashkina, Southard, & Pettygrove, 2007).

1.13. MATERIA ORGÁNICA.

La materia orgánica que contiene el suelo procede tanto de la descomposición de los seres vivos que mueren sobre ella, como de la actividad biológica de los organismos vivos que contiene:

lombrices, insectos de todo tipo, microorganismos, etc. La descomposición de estos restos y residuos metabólicos da origen a lo que se denomina humus. En la composición del humus se encuentra un complejo de macromoléculas en estado coloidal constituido por proteínas, azúcares, ácidos orgánicos, minerales, etc., en constante estado de degradación y síntesis. El humus, por tanto, abarca un conjunto de sustancias de origen muy diverso, que desarrollan un papel de importancia capital en la fertilidad, conservación y presencia de vida en los suelos. A su vez, la descomposición del humus en mayor o menor grado, produce una serie de productos coloidales que, en unión con los minerales arcillosos, originan los complejos organominerales, cuya aglutinación determina la textura y estructura de un suelo. Estos coloides existentes en el suelo presentan además carga negativa, hecho que les permite absorber cationes H^+ y cationes metálicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) e intercambiarlos en todo momento de forma reversible; debido a este hecho, los coloides también reciben el nombre de complejo absorbente (Nguetnkam & Dultz, 2011).

La materia orgánica contribuye al crecimiento de las plantas a través de sus efectos sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. Este último tiene una función Nutricional en la que sirve como una fuente de N, P y S para el crecimiento de las plantas, una Biológica en la que afecta profundamente la actividad de la microflora y la micro fauna, y una función Física en lo que promueve una buena estructura, con lo cual mejora las labores de labranza, aireación y la retención de humedad (Moreno L. , 1996).

La materia orgánica reacciona con los metales dando lugar a complejos de cambio o quelatos, de esta forma los metales migran con más facilidad a lo largo del perfil. La materia orgánica puede adsorber tan fuertemente a algunos metales que pueden quedar en posición no disponible para las plantas. Por este motivo, algunas plantas de suelos con contenidos elevados en materia orgánica presentan carencias de elementos como el cobre. El plomo y el cinc forman quelatos solubles muy estables (Nguetnkam & Dultz, 2011).

La materia orgánica representa una parte pequeña en peso de un suelo y sin embargo juega un importante papel al determinar la fertilidad del suelo. Sirve como fuente de alimento a los vegetales y microorganismos y participa en diversos procesos químicos edáficos afectando a las propiedades físicas del suelo. A veces participa en los procesos de meteorización de la materia

mineral movilizando cationes metálicos y facilitando nutrientes a los organismos vivos (Bascones, 2003).

1.14. IMPORTANCIA DEL ANÁLISIS DE LOS METALES PESADOS.

En el agua se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades. La presencia en el terreno de diferentes materiales y estructuras geológicas son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales, los que nos permitirían identificar, de no haber existido la actividades de origen antropico, que tipo de suelo atraviesa un cauce de agua. Algunos de estos iones se encuentran en mayor cantidad, respecto a los demás elementos en todas las aguas continentales: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , mientras que otros se hallan a niveles de trazas, como es el caso de los metales pesados, siendo algunos de ellos necesarios para el desarrollo normal de los microorganismos, plantas y animales (Rajkumar, Prasad, Freitas, & Ae, 2009).

1.14.1. Métodos analíticos.

El problema de evaluar la contaminación por metales pesados en sedimentos es que los metales pesados que se han originado tanto por erosión natural como por fuentes antropogénica se acumulan en los sedimentos de la misma forma, la determinación de metales pesados de forma directa en los sedimentos puede no ser el procedimiento apropiado si se pretende evaluar la contaminación (Planas, 2010).

Para poder determinar la acumulación de carácter antropogénico en los sedimentos, en este estudio se ha utilizado la fracción fina del sedimento, ésta es una aproximación geoquímica que implica la separación de las partículas contenidas en los sedimentos según su tamaño de grano. Esta metodología está basado en la hipótesis que la mayoría de metales pesados que se originan debido a una fuente antropogénica probablemente se concentran en el tamaño de grano fino del sedimento y no el sedimento grueso debido a la alta superficie de adsorción, y también debido a la atracción iónica de la carga negativa de las partículas arcillosas (Rubio, Serrat, & M, 2005).

A continuación citaremos los métodos analíticos instrumentales existentes para la determinación de metales pesados.

- a) **El espectrómetro de absorción atómica con cámara de grafito (GFAAS).** Nos permite trabajar con muestras de volumen muy reducido (inferior a 100 μL) o directamente sobre muestras orgánicas líquidas. Habitualmente se analizan muestras de material biológico de origen clínico (sangre, suero, orina, biopsias hepáticas, etc.). Por su elevada sensibilidad (niveles de ppb), la técnica se aplica en la detección de metales en productos de alta pureza, como por ejemplo fármacos, alimentos (peces y carne) y productos industriales, y también en aguas de bebida y de acuíferos (determinación de la presencia de Cu, Cd, Pb, As, Hg, etc.) (Sahay, Scherrer, & Wang, 2012).
- b) **El espectrómetro de absorción atómica de llama (FAAS).** Esta técnica permite la detección y determinación de metales en cualquier tipo de muestra industrial siempre y cuando pueda ser solubilizada. Los límites de detección en este caso son del orden de la ppm (partes por millón). Esta técnica analítica está especialmente indicada para determinar elementos alcalinos, alcalinotérreos y metales pesados presentes en cualquier tipo de muestra susceptible de ser disuelta. Los niveles de concentración que se pueden analizar van desde % hasta ppb (partes por billón ó 1 mg/Tm) (Šišperová, Glovinová, Budilová, & Pospíchal, 2011).
- c) **ASV:** La ASV es una técnica electroquímica (voltamperométrica) bien establecida y utilizada generalmente para la determinación de metales¹, dado los límites de detección bajos que posee ($\mu\text{g/L}$), los cuales se alcanzan gracias al proceso previo de preconcentración del analito sobre la superficie del electrodo de trabajo, que idealmente posee una área superficial reproducible y de gran afinidad por el metal a ser reducido. Por lo tanto, el electrodo de trabajo más adecuado es el de gota colgante de mercurio, cuya técnica es conocida como polarografía. A causa de la elevada toxicidad del mercurio se han establecido políticas ambientales que procuran reducir el empleo de este. La tendencia actual es tratar de mantener los principios básicos de la polarografía (los que la hacen superior respecto a otras metodologías), replazando el electrodo de gota colgante de mercurio por otros más amigables con el ambiente y de menor riesgo para la salud (Štěpán, Barek, Mejstřík, Moreira, & Zima, 2004).

Algunas de las opciones que se encuentran en la literatura, incluyen electrodos de otros metales, electrodos de carbón vítreo modificados con moléculas orgánicas e inorgánicas, electrodos de pasta de carbón y las diversas modificaciones que se puedan realizar sobre ellos.

d) **Espectrofotometría UV-Vis.** Esta técnica de fácil acceso es aplicada para la determinación de metales desde hace muchos años, sin embargo, presenta ciertas dificultades para la determinación de los mismos, particularmente por su poca selectividad y baja sensibilidad; por esto, la investigación actual se ha centrado en la adaptación de estas técnicas a sistemas de análisis en continuo automatizados que permiten remover interferencias mediante procesos de limpieza (clean-up) y disminuir los límites de detección con métodos de pre concentración (Orozco & Cañizares, 2010).

De los cuatro métodos antes citados el más utilizado para la determinación de metales pesados es la espectrofotometría de absorción atómica debido a sus bajos límites de detección y versatilidad de elementos que se pueden analizar por este método (Gallegos, Vega, & Noriega, 2012).

1.14.1.1. Preparación de las Muestras.

Antes de proceder a su análisis, las muestras siguieron un protocolo de pre-tratamiento para obtener resultados reproducibles y exactos. Se secaron las muestras de suelo a 60°C hasta peso constante (Han, McShane, Sahertian, White, & Ledger, 2014).

1.14.1.2. Digestión de las Muestras de Sedimento.

Las técnicas de disolución ácida se suelen preferir antes que las de fusión por su simplicidad y rapidez. Dentro de estas últimas, la disolución ácida por microondas representa un método sencillo y rápido para la descomposición de suelos (Martínez L. , 2008). Desde que se utiliza la digestión por microondas, ésta ha ido mejorándose y siendo cada vez más acertado como un método de digestión efectivo. Utilizando esta digestión, no solo se han reducido los tiempos de digestión (en un factor entre 2 otros parámetros como la reducción de la contaminación, menos reactivos y muestra, una reducción de la pérdida de especies volátiles y una mejora en la seguridad.

Las muestras de sedimentos son una combinación de diferentes materiales, por ejemplo: otros minerales. Es por esto que son uno de los tipos de muestra con matrices más difícil. El reactivo o los reactivos utilizados en la digestión son un factor clave en la eficiencia de la digestión y dependen en gran medida de la matriz de la muestra a analizar y los elementos que se deben determinar. Excepto para las muestras de agua, para el resto de muestras existe poco acuerdo en la bibliografía sobre las combinaciones de reactivos más eficientes para una misma matriz. Esto es porque la digestión depende también de otros factores como la proporción relativa de cada reactivo, los tiempos de digestión y la presión y la temperatura alcanzadas durante el procedimiento (Lamble & Hill, 1998).

1.14.2. Determinación de metales pesados mediante espectrometría de absorción atómica.

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica cuya introducción al análisis químico es relativamente reciente. Arranca de 1955 con los trabajos del científico australiano A. Walsh y su comunicación titulada “Aplicación de la espectroscopia de absorción atómica al análisis químico”.

La espectroscopia de absorción atómica es un método para la detección y la determinación de elementos químicos, particularmente de elementos metálicos. Los compuestos, para su examen, se tienen que romper en los átomos que los constituyen. Ello se realiza por pulverización en una llama a alta temperatura. Un rayo luminoso de una cierta longitud de onda, producido por un tipo especial de lámpara, se dirige a lo largo del eje longitudinal de una llama plana y hacia un espectrofotómetro. Simultáneamente, la solución de la muestra es aspirada hacia el interior de la llama. Antes de entrar en ésta, la solución es dispersada (Reyes & Walton, 2005).

La Absorción Atómica es una técnica capaz de determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos químicos. Sus áreas de aplicación son muy diversos. Se emplea en el análisis de aguas, análisis de suelos, bioquímica, toxicología, medicina, industria farmacéutica, industria alimenticia, industria petroquímica, etc (Tighe, Lockwood, Wilson, & Lisle, 2014).

La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo los distintos procedimientos utilizados para llegar al estado fundamental del átomo lo que diferencia las técnicas y accesorios utilizados (Arslan, Kendüzler, & Ataman, 2011).

La técnica de atomización más usada es la de Absorción Atómica con flama o llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno (Morral, 2003).

1.14.3. Espectroscopia de Absorción Atómica por Generador de Hidruros.

Representan un método para introducir como un gas muestras que contienen As, Sb, Sn, Se, Bi y Pb a un atomizador. Tal procedimiento incrementa los límites de detección para estos elementos por un factor de 10 a 100. Debido a que varias de estas especies son muy tóxicas, es muy importante determinarlas en niveles de concentraciones bajos. Esta toxicidad dicta también que los gases de la atomización deben ser eliminados de modo seguro y eficiente (Furdíková & Dočekal, 2009).

Los hidruros volátiles se generan al añadir una solución acuosa acidificada de la muestra a un pequeño volumen de una disolución acuosa de al 1% de boro hidruro de sodio contenida en un recipiente de vidrio.

Una reacción característica es:



El hidruro volátil – en este caso arsina (AsH_3) – se barre hacia la cámara de atomización mediante un gas inerte.

La cámara es por lo regular un tubo de sílice calentado a varios cientos de grados en un horno de tubo o una flama donde tiene lugar la descomposición del hidruro, lo que da lugar a la formación de átomos del analito. La concentración del analito se mide entonces por absorción o emisión. La señal tiene una forma de pico similar a la que se obtiene con la atomización electro térmico.

1.14.4. Espectrometría de Absorción Atómica por Llama.

La espectroscopia de absorción atómica de llama es la forma más utilizada de la espectroscopia atómica. Por medio de esta, muchos iones metálicos pueden determinarse fácilmente en niveles

de mg/kg (ppm) lo que se ha convertido en un procedimiento experimental simple relativamente. En la práctica, la técnica se basa en una fuente de átomos elementales o iones que están electrónicamente excitados por la luz monocromática, la absorción que se produce se mide por el instrumento (Rocha, 2000).

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN.

2.1.1. Transversal.

Debido a que se cuantificara la concentración de los metales (Cd, Pb y Hg) y se determinara las características fisicoquímicas (pH y materia orgánica) en las muestras de sedimentos, en un tiempo determinado.

2.1.2. Experimental.

Ya que los resultados se basaran en los análisis químicos realizados en el Laboratorio de Investigación de la Unidad Académica Ciencias Químicas y de la Salud para la evaluación de los sedimentos de las tres localidades de la zona costera de la provincia de El Oro.

2.2. LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

El presente trabajo investigativo, se realizó en los laboratorios, de la Unidad Académica de Ciencias Químicas, de la Universidad Técnica de Machala.

2.3. UNIVERSO DEL TRABAJO.

Se recolectaron 9 muestras de sedimento superficial en cada localidad (Estero Huaylá, Bajo Alto y El Coco), las muestras están subdivididas en 3 zonas de muestreo, en cada zona se recolectaron 3 muestras de forma perpendicular, la distancia entre cada zona de muestreo es de 100 metros, las muestras se recolectaron en marea baja.

2.4. TIPO DE MUESTRAS.

Se recolectaron aproximadamente 2 kilogramo de sedimento por cada punto de muestreo, las cuales se trasladaron al laboratorio y se preservaron hasta su análisis.

2.5. MATERIALES A UTILIZARSE.

2.5.1. Reactivos.

- Estándar de Plomo (Pb) de 1000 ppm marca HACH.
- Estándar de Cadmio (Cd) de 1000 ppm marca HACH.
- Estándar de Mercurio (Hg) de 1000 ppm marca HACH.
- Ácido Nítrico (HNO₃) grado analítico al 64.9% marca J. T. Barker.
- Ácido clorhídrico (HCl) grado analítico al 37% marca EMSURE.
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) grado analítico al 97% marca EMSURE.
- Boro-Hidruro de sodio grado analítico marca Merck.
- Acetileno y aire (Absorción atómica).
- Permanganato de potasio grado analítico al 5% marca Merck.

2.5.2. Equipos.

- Balanza analítica marca Shimadzu.
- Estufa marca Boeco.
- pH-metro.
- Mufla Thermo Scientific F6018.
- GPS colorado 300 Garmin.
- Espectrómetro De Absorción Atómica marca Shimadzu (AA6300).
- Generador de Vapor de Hidruros Shimadzu, VGA 77.
- Termómetro.

2.5.3. Materiales de Vidrio.

- Matraz 50 mL
- Matraz 200 mL
- Matraz 500 mL
- Erlenmeyer 25 mL
- Embudos
- Micropipetas
- Pipetas volumétricas de 1 mL, 5 mL, 10 mL
- Pipetas graduadas de 10 mL.

- Probeta de 100 mL.
- Vasos de precipitación
- Tamices
- Crisoles

2.5.4. Otros Materiales.

- Funda ciplot
- Pala plástica
- Papel aluminio
- Guantes
- Mascarilla
- Mandil

2.6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

2.6.1. Muestreo, Preservación y Tratamiento.

El muestreo se llevó a cabo en tres localidades de la zona costera de la provincia de El Oro, el primer punto en el Estero Huaylá un estero natural ubicado al suroeste del cantón Machala, el segundo punto será tomado en la localidad de El Coco perteneciente al cantón Machala, y el tercer punto en la localidad de Bajo Alto pertenece a la parroquia Tendales del cantón El Guabo.

Figura 6. Localidades donde se realizó la recolección de muestra, A (Bajo Alto), B (El Coco), C (Estero Huaylá).





2.6.2. Muestras de Sedimentos.

Las muestras fueron recolectadas a tres metros aproximadamente de las orillas en los puntos de muestreo indicados, empleando una pala plástica, la cual fue empleada directamente para la

recolección de las muestras, y empacadas en bolsas plásticas de cierre hermético previamente rotuladas, se guardaron en una nevera con hielo. Las muestras fueron llevadas al laboratorio donde fueron secadas en una estufa a 60 °C.

2.6.3. Método de Extracción por Digestión Ácida para la Determinación de metales totales de Hg, Pb y Cd.

Se secó la muestra a 60°C en una estufa; se pulverizó la muestra con un mortero y se tamizaron con un tamiz de 60 µm, se almacenó en bolsas herméticas de polietileno. Se homogenizó el sedimento y se pesó 0.5 gramos de muestra en un recipiente plástico previamente lavado con una solución (1:1) HNO₃-H₂O desionizada, teniendo cuidado de que la muestra no quedara adherida a las paredes del recipiente. Se adicionaron 3 ml de HNO₃ concentrado, 1 ml de H₂SO₄ concentrado, 1 ml de HCl, se dejó reposar por 24 horas, transcurrido este tiempo se colocó la muestra en tubos cónicos plásticos previamente lavados con una solución al 10% de ácidos nítrico concentrado, se centrifugó para transvasar el sobrenadante a un balón volumétrico de 25 ml y se enraza con agua desionizada.

2.6.4. Método de Extracción por Digestión Ácida para la Determinación de metales biodisponibles de Hg, Pb y Cd.

Se secó la muestra a 60°C en una estufa; se pulverizó la muestra con un mortero y se tamizaron con un tamiz de 60 µm, se almacenó en bolsas herméticas de polietileno. Se homogenizó el sedimento y se pesó 0.5 gramos de muestra en un recipiente plástico previamente lavado con una solución (1:1) HNO₃-H₂O desionizada, teniendo cuidado de que la muestra no quedara adherida a las paredes del recipiente. Se adicionaron 3 ml de ácido acético (C₂H₄O₂) al 25 %, se dejó reposar por 24 horas en una nevera a 7 °C, transcurrido este tiempo se centrifugó para transvasar el sobrenadante a un balón volumétrico de 25 ml y se enraza con agua desionizada.

2.7. Procedimiento de análisis para la determinación de plomo, mercurio y cadmio en el espectrofotómetro de absorción atómica.

2.7.1. Lecturas de Cadmio y Plomo.

El método empleado fue mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica por flama Aire-acetileno, acorde a la APHA- AWWA-WEF part 3111-B.

- 1.- Prender el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, acorde a las indicaciones del fabricante, dejar por 5 minutos que se estabilicen las lámparas.
- 2.- Montar una curva de calibración entre 0,4 a 1,5 mg.L⁻¹ para Cd y 1 a 4 mg.L⁻¹ para Pb.
- 3.- Se realizó las lecturas por triplicado, tanto para los estándares, blancos y muestras.

En el caso del plomo es recomendable utilizar la línea de absorbancia 217 nm (Kirk, Sawyer, & Egan, 1999).

2.7.2. Lecturas de Mercurio.

El método empleado fue mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica por generación de vapor de hidruros en frío, acorde a la APHA- AWWA-WEF part 3112-B; en cuyo caso, el procedimiento fue el siguiente:

- 1.- Prender el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, acorde a las indicaciones del fabricante, dejar por 5 minutos que se estabilicen las lámparas.
- 2.- Instalar la célula de cuarzo en el campo óptico del espectrofotómetro utilizando en cada caso el sistema de ensamblaje proporcionado.
- 3.- Para el análisis de Hg, se prepara el sistema de generación de hidruros (30 rpm) para su operación de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Deberán, así mismo, se optimizó la concentración de los reactivos a utilizar, los caudales de líquido y del gas de purga (argón o nitrógeno), para obtener el máximo rendimiento de la configuración de cada sistema.
- 4.- Montar una curva de calibración entre 20 a 80 µ.L⁻¹.
- 5.- Se realizó las lecturas por triplicado, tanto para los estándares, blancos y muestras.

Figura 7. Espectrofotómetro de absorción atómica (AAS)



Fuente: Laboratorio de Investigación UACQS

Nota: Todas las muestras analizadas fueron medidas en el equipo de absorción atómica (Shimadzu AA 6300) (Figura 6) del Laboratorio de Investigación de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala.

2.7.3. Preparación de las curvas de calibración.

Tabla 4. Preparación de estándares para realizar las curvas de calibración.

Soluciones Estándar	Volumen tomado (μl)	Concentración del estándar
Cd ($C_o^* = 1000 \mu\text{g.ml}^{-1}$)	20	$0,4 \text{ mg. L}^{-1}$
	40	$0,8 \text{ mg. L}^{-1}$
	75	$1,5 \text{ mg. L}^{-1}$
	100	2 mg. L^{-1}
Pb ($C_o^* = 1000 \mu\text{g.ml}^{-1}$)	50	1 mg. L^{-1}
	100	2 mg. L^{-1}
	150	3 mg. L^{-1}
	200	4 mg. L^{-1}
Hg $C_o^* = 100000 \mu\text{g.ml}^{-1}$	10	$20 \mu\text{.L}^{-1}$
	20	$40 \mu\text{.L}^{-1}$
	30	$60 \mu\text{.L}^{-1}$
	40	$80 \mu\text{.L}^{-1}$

Fuente: (Marín, 2015)

2.7.4. Determinación de Materia Orgánica.

La materia orgánica de un sedimento es el conjunto de materiales más o menos alterados químicamente, denominados sustancias húmicas que poseen una capacidad de complejación de los metales pesados (Förstner & Salomons, 1980). Asimismo tiene una gran influencia en las propiedades químicas y físicas de los sedimentos, tales como la capacidad de retención de agua, capacidad de intercambio iónico, etc.

Una de las características fundamentales de las sustancias húmicas es su habilidad de interactuar con la arcilla, iones metálicos, óxidos, hidróxidos, para formar asociaciones solubles o insolubles (Moreno Franco, y otros, 2014).

En el caso de los sedimentos la materia orgánica se determina, generalmente, por la pérdida de peso que se produce al calcinar la muestra entre 400 y 600°C (Molino, y otros, 2014).

Procedimiento

Se pesa un gramo de sedimento en un crisol de porcelana previamente tarado y se coloca en un horno de calcinación a 550°C durante treinta minutos. Se enfría en desecador y se pesa, repitiendo la calcinación hasta peso constante. El ensayo se ha realizado por duplicado en dos días distintos.

2.7.5. Determinación de pH.

La determinación de pH y en muestras de sedimentos se harán en una proporción 1:2,5 sedimento/agua (MAPA, 1994) (Galli, De Souza, & Machado, 2011).

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SEDIMENTOS EN LAS TRES LOCALIDADES.

Las propiedades de los sedimentos estudiados para determinar la relación entre el sedimento y los factores ambientales. En general, algunas de las propiedades que se tomaron en consideración fueron, materia orgánica y el pH.

Tabla 5. Localización geográfica de los puntos de muestreo, concentración promedio de Hg, Pb y Cd (mg.Kg^{-1} en peso seco), el contenido promedio de materia orgánica y pH.

LOCALIDAD	ZONA	COORDENADAS		Hg (mg.Kg^{-1})	Pb (mg.Kg^{-1})	Cd (mg.Kg^{-1})	pH	MATERIA ORGÁNICA (%)
		X	Y					
BAJO ALTO	1	622214	9656531	4.8329	0.04755	ND	6.5	14.35
	2	622249	9656697	3.6206	0.01563	ND	6.5	14.36
	3	622239	9656909	3.4639	0.01987	ND	6.4	15.36
EL COCO	1	611398	9642864	4.4006	0.02769	ND	6.2	16.35
	2	611510	9643028	4.0964	0.05081	ND	6.4	13.99
	3	611563	9643220	3.776	0.08013	ND	6.4	14.89
HUAYLA	1	610913	9638149	7.6182	0.0826	ND	6	23.44
	2	611209	9638295	7.0577	0.05928	ND	6.1	24.6
	3	611551	9638226	6.574	0.04234	ND	6.2	17.83

Fuente: (Marín, 2015).

En la tabla 5 presentan la concentración promedio de Hg, Pb y Cd además de las características fisicoquímicas de los sedimentos superficiales de las tres localidades del perfil costanero de la provincia de El Oro, en comparación a concentración de Hg, el Pb y el Cd tuvieron una menor concentración, en general, los metales pesados potencialmente tóxicos presentes en las tres localidades estudiadas probablemente estuvo determinado por diversas fuentes, naturales o antrópicas.

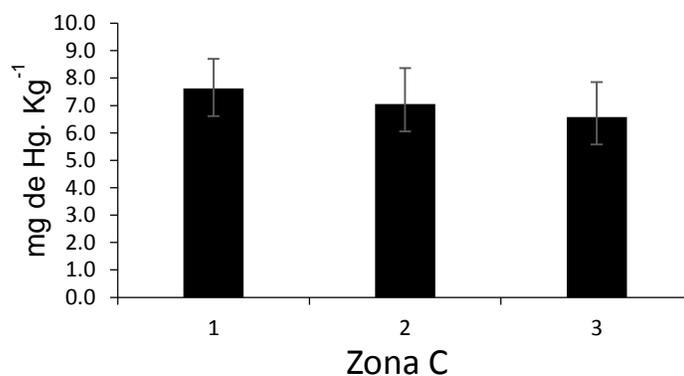
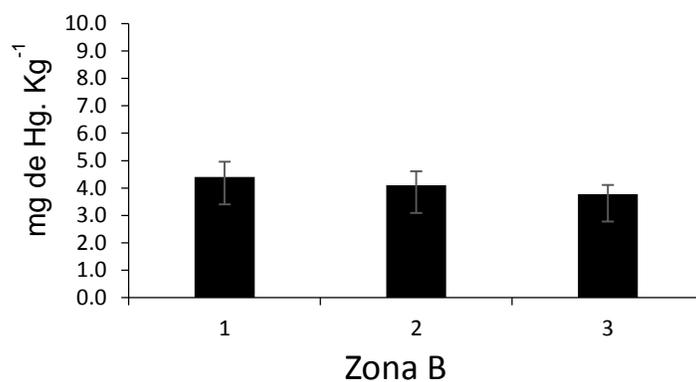
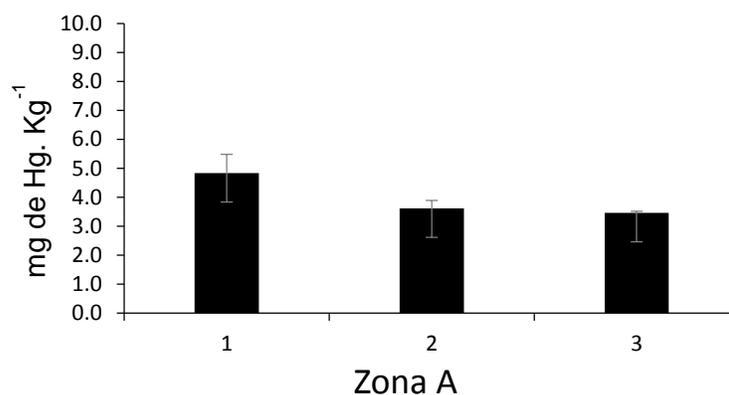
Se analizaron un total de 27 muestras de la fracción menor de 65 μm del sedimento. Esta fracción representa entre 11,13 y 14,84% del sedimento, siendo esta última la correspondiente

al EH y la primera de BA. En las localidades se determinó que el contenido de sólidos totales oscila entre 64,36% – 80,53%, mientras que la materia orgánica está 13,99%-24,60%, correspondiendo las mayores concentraciones al Estero Huaylá. Estos resultados se los puede comparar con los encontrados por Espinoza et al. 2011, que fueron de 17,4% – 27,3%. Los valores aquí presentados mayores a 14% sugieren que hay una alta carga de materia orgánica que es característico de los ecosistemas de manglares y las condiciones anaerobias dominantes en este tipo de humedales, que en conjunto generan suelos con turba (Macfarlane, Koller, & Blomberg, 2007), ya que generalmente toda esta zona está constituida por mangle, pero también por las descargas residuales de toda la ciudad de Machala que se descargan en el Estero Huaylá y que evidentemente muestran un aumento en la concentración como se observa en la Tabla 5.

3.2. CONCENTRACIÓN DE METALES TOTALES.

3.2.1. CONCENTRACIÓN DE Hg EN LAS ZONAS DE LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO.

Gráfico 1. Concentración de Hg (mg.Kg^{-1} en peso seco) en sedimentos superficiales recolectadas en tres zonas de cada localidad de Bajo Alto (Zona A), El Coco (Zona B) y Estero Huaylá (Zona C). La columna central indica la media.



Fuente: (Marín, 2015)

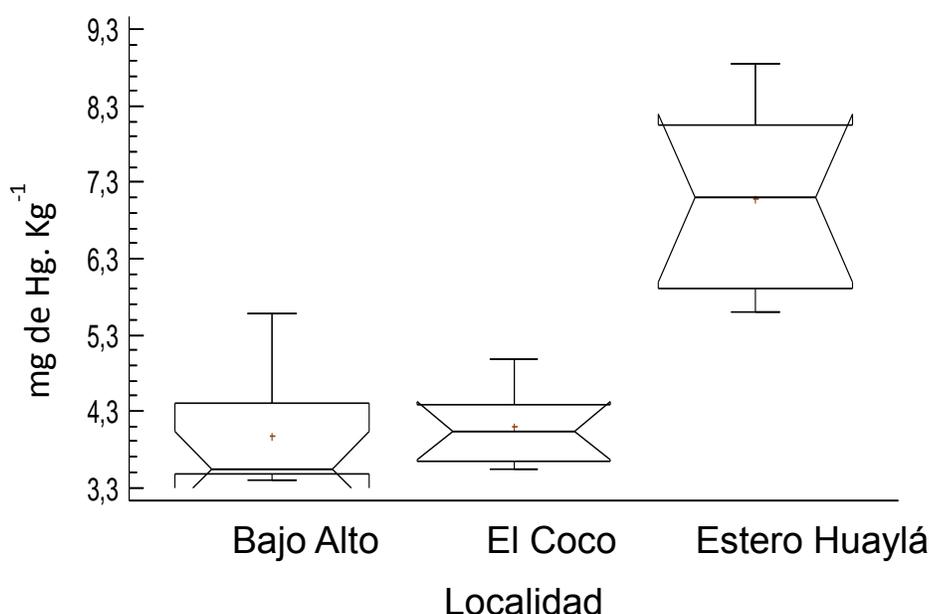
En los análisis de Hg realizados en los sedimentos la localidad de Bajo Alto se compararon los niveles promedios y desviación estándar determinándose que existen diferencias significativas (KW= 8,11; P= 0,000), donde la zona 2 y 3 son similares y la 1 tiene un mayor promedio $4,8329 \pm 0,6500$ mg de Hg.Kg⁻¹.

En la localidad de El coco también se evidenciaron diferencias significativas (KW= 10,88; P= 0,000) con el menor valor de 3,77 mg de Hg.Kg⁻¹ y el mayor de 4,40 mg de Hg. Kg⁻¹. La localidad de Huaylá al igual que la anterior mostro diferencias significativas (KW= 23,00; P=

0,000) con un mínimo de 6,574 mg de Hg.Kg⁻¹ y un máximo de 7,6182 mg de Hg.Kg⁻¹. Las diferencias inter zona demuestran una distribución del mercurio en los sedimentos superficiales, asociada a las características particulares del punto de muestreo.

3.2.2. CONCENTRACIÓN DE Hg DE LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO

Gráfico 2. Concentración de Hg (mg.Kg⁻¹ en peso seco) en sedimentos superficiales de tres localidades del perfil costanero de la provincia de El Oro.



Fuente: (Marín, 2015).

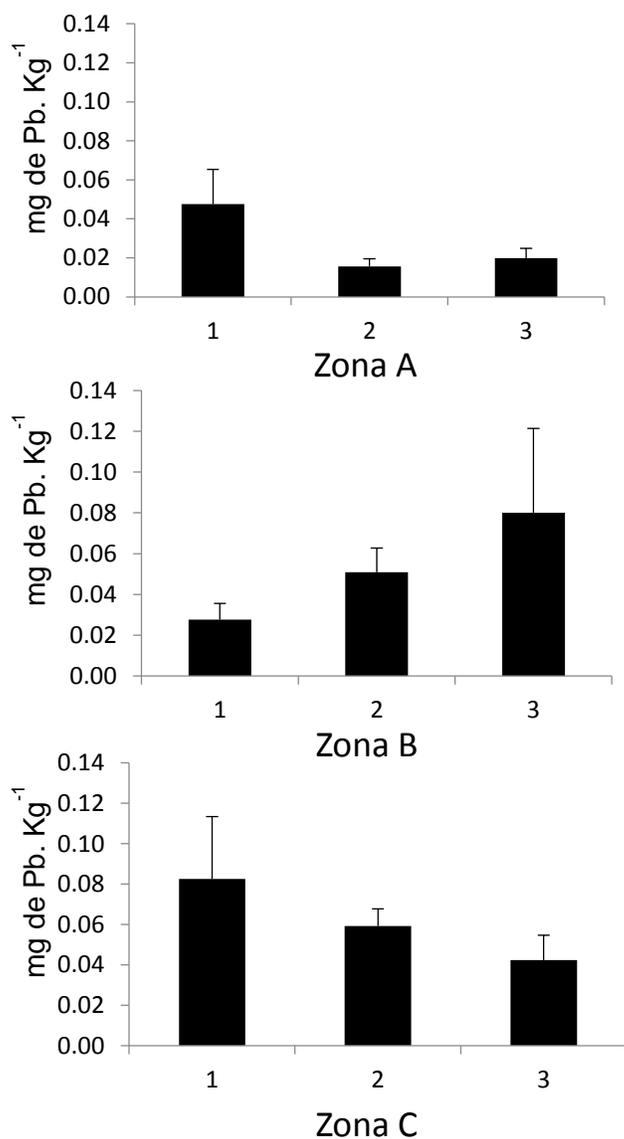
Comparando los resultados de Hg en sedimento superficial de las localidades se observa que los sedimentos de Bajo Alto y el El Coco fueron significativamente menores (KW=17,90, P=0,000) con valores de $3,9724 \pm 0,7390$ mg de Hg. Kg⁻¹ y $4,0909 \pm 0,4989$ mg de Hg. Kg⁻¹, respectivamente. El Estero Huaylá mostró la máxima concentración con un valor de $7,0832 \pm 1,1569$ mg de Hg. Kg⁻¹. Estos resultados de muestras que evidentemente este ecosistema presenta aproximadamente 40% más mercurio que los ecosistemas anteriores. Estos resultados determinan un gran efecto antrópico en los ecosistemas evaluados no obstante el más perturbado corresponde a la localidad del estero Huaylá. El Estero Huaylá presenta una contaminación significativa que es debido a la minería, los agroquímicos y las descargas residuales del Cantón Machala que se han realizado desde varios años atrás hacia el estero.

.Los niveles de calidad de sedimentos para el mercurio que se encontraron en la bibliografía corresponden de: 0,13 (CEQG) y 0,70 mg/Kg concentración de efecto probable (PEL) para esta norma (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2013); 0,3 mg/Kg norma Holandesa (IADC/CEDA, 1997). Ello indica un intervalo de concentraciones entre 0,17 y 0,5 mg/Kg.

Lo que indica que las concentraciones de mercurio que se encontraron en esta investigación superan los límites permisibles y las concentraciones de efecto probable (PEL) de todas las normas encontradas en la bibliografía.

3.2.3. CONCENTRACIÓN DE Pb EN LAS ZONAS DE LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO.

Gráfico 3. Concentración de Pb (mg.Kg⁻¹ en peso seco) en sedimentos superficiales en tres zonas de cada localidad.



Fuente: (Marín, 2015) .

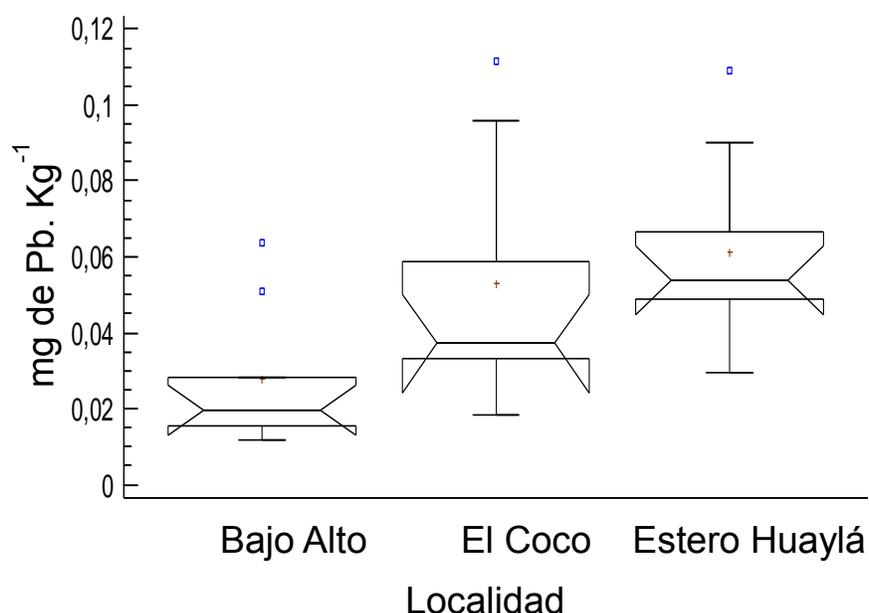
En los análisis de Pb realizados en los sedimentos la localidad de Bajo Alto se compararon los niveles promedios y desviación estándar determinándose que no existen diferencias significativas entre las zonas (KW= 5,80; P= 0,054), zona 1 tiene un mayor promedio 0,04755 ± 0,0178 mg de Hg.Kg⁻¹.

En la localidad de El Coco al igual que en la de Bajo Alto no se evidenciaron diferencias significativas (KW= 4,99; P= 0,082) con el menor valor de 0,027 mg de Hg.Kg⁻¹ y el mayor de 0,080 mg de Hg. Kg⁻¹. La localidad de Huaylá al igual que la anterior no mostro diferencias

significativas ($KW= 3,46$; $P= 0,176$) con un mínimo de $0,042 \text{ mg de Hg.Kg}^{-1}$ y un máximo de $0,082 \text{ mg de Hg.Kg}^{-1}$. Estos resultados demuestran que las concentraciones de las zonas de cada una de las localidades se distribuyen de una forma homogénea, pudiendo estar asociado a comportamientos de adsorción y desorción similares en todo el ecosistema.

3.2.4. CONCENTRACIÓN DE PB TOTAL EN LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO

Gráfico 4. Concentración de Pb (mg.Kg^{-1} en peso seco) en sedimentos superficiales de tres localidades del perfil costanero de la provincia de El Oro.



Fuente: (Marín, 2015).

Comparando los resultados de Pb en sedimento superficial de las localidades se observa que la concentración promedio de Bajo Alto fueron menores $0,0276 \pm 0,0177 \text{ mg de Pb. Kg}^{-1}$ ($KW=8,68$, $P=0,0129$) con relación a las localidades de El Coco y el Estero Huaylá que presentaron valores $0,0528 \pm 0,0315 \text{ mg de Pb. Kg}^{-1}$ y $0,0614 \pm 0,0244 \text{ mg de Pb.Kg}^{-1}$, respectivamente. Dando como resultado una mayor concentración en el sedimento superficial del Estero Huaylá.

Sadiq (1992) señala que los valores de Pb Total en los sedimentos no deben ser mayores a 5 mg/kg , valor que no es superado por ninguna de las tres localidades.

Los límites de Pb sedimentos para el encontrados en la bibliografía corresponden a: 30.2 mg/Kg (valor guía norma canadiense) y 112 mg/Kg (nivel de efecto probable - PEL) para la misma norma (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2013).

El análisis de los datos de Pb reveló que las concentraciones se encontraron por debajo del límite permisible. La obtención de estas concentraciones indica que el Pb no representa un riesgo toxicológico a la biota que habita en los sedimentos de las tres localidades de estudio.

3.2.5. CONCENTRACIÓN DE Cd TOTAL EN LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO.

Los resultados indican que las concentraciones de cadmio en las muestras de sedimentos, de las tres localidades de la zona costera de la Provincia de El Oro, estan por debajo del límite de detección del método utilizado (APHA- AWWA-WEF part 3111-B).

3.2.6. CONCENTRACIÓN DE Pb BIODISPONIBLE EN LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO.

La concentración de plomo biodisponible en las muestras de sedimento, considerando tres localidades de la zona costera de la Provincia de El Oro, estaba por debajo del límite de detección del equipo de espectrometría de absorción atómica.

3.2.7. CONCENTRACIÓN DE Cd BIODISPONIBLE EN LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO.

Se determinó que la concentración de cadmio biodisponible en las muestras de sedimento, considerando tres localidades de la zona costera de la Provincia de El Oro, estaba por debajo del límite de detección del equipo de espectrometría de absorción atómica.

4. CONCLUSIONES

La importancia de la determinación de las características fisicoquímicas se debe a la estrecha relación que estos parámetros pueden tener con la contaminación los mismos que pueden ser detectados por la alteración de alguno de ellos, como por ejemplo la determinación de materia orgánica en sedimentos superficiales es importante debido a que puede enlazarse con los metales presentes en los sedimentos y limitar su biodisponibilidad a los organismos bentónicos (Organismos que viven en el sedimento, muy útiles para la vigilancia ambiental) que habitan en dicho sedimento.

La alta cantidad de materia orgánica en el Estero Huaylá la misma que se podría atribuir a las descargas directas de aguas servidas que presumiblemente estaría recibiendo el Estero. Esto no puede ser ajena a vertimiento de desechos domésticos e industriales.

El resultado de esta investigación en general, reveló la presencia de los metales en estudio en muestras de sedimentos recogidos en las tres localidades del perfil costanero de la provincia de El Oro, en caso del Pb total se encontraron en una concentración que no superan los límites máximos permisible según la CEQG (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2013) y el PEL norma EEUU (Nivel de Efecto Probable), los valores encontrados no ocasionarían ningún riesgo biológico adverso en la biota que habita en los sedimentos.

Se determinó que la concentración de cadmio total, plomo y cadmio biodisponible en las muestras de sedimento se encontraban por debajo del límite de detección del equipo de espectrometría de absorción atómica.

Se obtuvieron concentración de Hg en las tres localidades en estudio, las concentraciones superan el límite máximo permisible según la CEQG (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2013) 0,17 mg/Kg y el PEL norma EEUU 0,48 mg/Kg (Nivel de Efecto Probable). El exceso de concentración de Hg recuperado en las muestras de sedimentos obtenidas en las tres localidades es una amenaza para los organismos acuáticos, la misma sé que le puede atribuir a las descargar de aguas servidas sin recibir ningún tratamiento, a la industria y al uso de este metal en las actividades mineras.

A no tener en el país un lineamiento regulador para la concentración de metales pesados en sedimentos marinos, se comparó los valores obtenidos en la presente investigación con la guía canadiense (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2001)

5. RECOMENDACIONES

- Realizar análisis para determinar los efectos de la presencia de los metales pesados en organismos acuáticos que habitan en el sedimento marino, así también se recomienda realizar un estudio del efecto que puede causar a ser humado al consumir este organismo marino que puede estar contaminado con metales pesados.
- Realizar un biomonitoreo en las especies que habitan en los sedimentos y son de consumo humano, para así determinar cuál es la concentración de metales pesados en estos organismos vivos.
- Realizar investigaciones futuras en sedimentos marinos para conocer la influencia de las actividades antropogénicas en las riberas de los ríos y esteros que desembocan en el perfil costero de la provincia de El Oro.
- Se recomienda a los entes estatales acreditados pertinentes realizar seguimientos regulares a las localidades que han sido objeto de estudio y poner en marcha medidas para regular el vertido indiscriminado de residuos domésticos y los de descarga de efluentes industriales sin tratar a los recursos hídricos.

6. BIBLIOGRAFÍA

7. EPA. (2009). *Environmental protection agency: National recommended water quality criteria*. Unites States: Office of science and technology (4304T).
8. Ackermann, F. (1998). A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. *Environ. Technology Letters 1*, Págs. 518-527.
9. Acquavita, A. (2010). Heavy Metal Contents and Distribution in Coastal Sediments of the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea, Italy). *Water Air Soil Pollut*, Págs. 95-111.
10. Adriano, D. C. (1986). *Elementos Traza en el medio terrestre*. Tokio: 533 Seiten, 99 Abb., Zahlr. Tab.
11. Annadurai, G., Jueng, R., & Lee, D. (2002). Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Sci. Technol*, Págs. 185-190.
12. Arslan, Y., Kendüzler, E., & Ataman, O. (2011). Indium determination using slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry and interference studies. *Talanta*, Pág. 1786.
13. ATSDR. (2008). Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. *Mercurio*, Pág. 25.
14. Audry, S., Grosbois, C., Bril, H., Schäfer, J., Kierczak, J., & Blanc, G. (2010). Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry*, Pág, 778.
15. Banerjee, D., & Singh, A. K. (2000). Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar Rier a tributary of the lower. *Environmental Geology*, Págs. 33-90.
16. Bascones, I. S. (2003). Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia. *Tesis de Doctorado*, Págs. 37-38.

17. Becerril, J. M., Barrutia, O., García, P. J., Hernández, A., Olano, J. M., & Garbisu, C. (2007). Especies nativas de suelos contaminados por metales: aspectos ecofisiológicos y su uso en fitorremediación. *Ecosistemas*, Págs. 50-55.
18. Belkín, H., & Spark, H. (1993). Mercury, arsenic, antimony, and selenium contents of sediment from the Kuskokwim River, USA. *Environmental Geology*, Págs. 106-111.
19. Bernot, R., & Brandenburg, M. (2013). Freshwater snail vital rates affected by non-lethal concentrations of silver nanoparticles. *Hydrobiologia*, Pág. 25.
20. Blackwell, W. (2009). *Principles of Sedimentology and Stratigraphy*. USA: The atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, UK.
21. Bonilla, J., Aranda, S., Ramirez, C., Moya, J., & Espinoza, L. (2003). Calidad de los sedimentos superficiales de la Ensenada Grande del Obispo, Estado Sucre, Venezuela. . *Bol. Inst. Oceanogr*, Págs. 3-27.
22. Botello, A., Ponce, G., Toledo, A., Díaz, G., & Villanueva, S. (1996). *Ecología, recursos costeros y contaminación en el Golfo de México*. Mexico DF: Universidad Autónoma de Campeche.
23. Buffle, J., & De Vitre, R. R. (1994). Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems. *Lewis Publishers*, Pág. 30.
24. Calmano, W., Hong, J., & Förstner, U. (1993). Binding and mobilization of heavy metals in contaminated affected by pH and redox potential. *Water Science Technology*, Págs. 223-235.
25. Campos, H. (1987). Los metales pesados, su contaminación y sus efectos tóxicos. *Contaminación Ambiental*, Págs. 24-27.
26. Canadian Environmental Quality Guidelines. (2001). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. *Canadian Council of Ministers of the Environment*, Pág. 4.
27. Canadian Environmental Quality Guidelines. (2013). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. *Canadian Council of Ministers of the Environment*, Pág. 4.

28. Caracciolo, L., Tolosana, R., Le Pera, E., Von Eynatten, H., Arribas, J., & Tarquini, S. (2012). Influence of granitoid textural parameters on sediment composition: Implications for sediment generation. *Sedimentary Geology*, Pág. 93.
29. Casas, J. (1994). Estudio de la contaminación por metales pesados de la cuenca del Cardener. *Tesis Doctoral*, Pág. 271.
30. Centro Nacional del Medio Ambiente. (2010). Analisis de la composicion fisico quimica de los sedimentos fluviales y su relacion con la disponibilidad de metales en agua. *CNMA (Centro Nacional del Medio Ambiente)*, Pág. 15.
31. Clesceri, L. (1998). Examination of water and wastewater. *Standard methods*, Págs. 345-356.
32. Daskalakis, K., & Connors, T. (1995). Distribution of chemical concentration in US Coastal and estuarine sediment. *Marine Environmental Research*, Págs. 38-39.
33. De Armas, T., & Castro, D. (2007). IMPACTO DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL SOBRE LOS CULTIVOS: METALES PESADOS. *Ciencia y Tecnologia de los Alimentos*, Pág. 75.
34. D'Obyrn, K., Klotzy-Karczmarczyk, B., & Mazurek, J. (2014). An analysis of the impact of a liquidated salt mine and an municipal landfill on the quality of the Malinówka stream water in the former Barycz mining area. *Mineral Resources Management / Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Pág. 113.
35. Domenech, X. (1995). *Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes*. Madrid: Ed. Miraguano.
36. Domenech, X. (1997). Química del suelo. *El impacto de los contaminantes*, Págs. 11-18, 29-52, 119-122.
37. Facchinelli, A., Sacchi, E., & Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and GISbased approach to identify heavy metal source in soils. *Environmental Pollution 114*, Págs. 313-324.

38. Faulk, C., Barks, A., Sánchez, B. N., Zhang, Z., Anderson, O. S., Peterson, K. E., & Dolinoy, D. C. (2014). Perinatal Lead (Pb) Exposure Results in Sex-Specific Effects on Food Intake, Fat, Weight, and Insulin Response across the Murine Life-Course. *PLoS ONE*, Pág. 9.
39. FDEP. (1994). Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. *Florida Department Environmental Protection*, Págs. 76-78.
40. Filius, A. (1998). Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH isotherma and simulated leaching. *Journal of Environmental Quality*, Págs. 12-18.
41. Flores de Labardin, T. (2001). *Química Organica*. Mexico: Esfinge, Decimotercera.
42. Förstner, U., & Salomons, W. (1980). Trace metals analysis on polluted sediments. I. Assesment of sources and intensities. *Environment Technology Letters*, Págs. 495-505.
43. Furdíková, Z., & Dočekal, B. (2009). Trapping interference effects of arsenic, antimony and bismuth hydrides in collection of selenium hydride within iridium-modified transversally-heated graphite tube atomizer. *Spectrochimica Acta Part B*, Pág. 323.
44. Galán, H. E., & Romero, B. A. (2008). Metales pesados y elementos traza . *Contaminación de suelos por metales pesados* , Pág. 49-53.
45. Gallegos, W., Vega, M., & Noriega, P. (2012). Espectroscopia De Absorción Atomica Con Llama Y Su Aplicación Para La Determinación De Plomo Y Control De Productos Cosméticos . *Maestría En Ciencias Y Tecnologías Cosméticas*, Págs. 19-20.
46. Galli, A., De Souza, D., & Machado, S. (2011). Pendimethalin determination in natural water, baby food and river sediment samples using electroanalytical methods. *Microchemical Journal*, Pág. 135.
47. Hakanson, L. (1994). Sediment Sampling in Different Aquatic Environments: statistical Aspects. *Water Resources Research*, Págs. 41-50.
48. Han, X., McShane, M., Sahertian, R., White, C., & Ledger, W. (2014). Pre-mixing serum samples with assay buffer is a prerequisite for reproducible anti-Müllerian hormone measurement using the Beckman Coulter Gen II assay. *Human Reproduction*, Pág. 10.

49. Henrichs, S. (1992). Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. *Marine Chemistry*, Págs. 119-149.
50. Hernández, J., & Pastor, J. (2008). Relationship between plant biodiversity and heavy metal bioavailability in grasslands overlying an abandoned mine. *Environ Geochem Health*, Págs. 127-133.
51. Hernández, R., & Navarro, I. (2012). Estimation of dietary intake and content of lead and cadmium in infant cereals marketed in Spain. *Food Control*, Pág. 14.
52. Hondzo, M. (1998). Dissolved oxygen transfer at the sediment-water interface in a turbulent flow. *Water Resources Res*, Págs. 3525- 3534.
53. Huerta, D. M. (2006). Geoquímica de sedimentos. Capítulo 06. *Sulfuros de Hierro*, Págs. 6-18.
54. Huettel, M., & Webster, I. (2001). The Benthic Boundary Layer. Transport processes and biogeochemistry. *Oxford University Press*, Pág. 144.
55. IADC/CEDA. (1997). Guide 2 - Conventions, Codes and Conditions, Marine Diposal and Land Diposal. *International Association of Dredging Companies/Central Dredging Association*.
56. Idris, A. (2008). Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from Sudanese harbors along the Red Sea Coast. *Microchemical Journal*, Págs. 159-163.
57. Instituto Nacional de Ecología. (2008). *Evaluación de la liberación de sustancias potencialmente tóxicas por la disposición de pilas primarias y secundarias*. México: Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales.
58. Juracic, M., Bauman, I., & Pavdic, V. (1982). Are sediments the ultimate depository of hydrocarbon pollutions. *Ves J Etud Pollut Mar Mediterranee CIESM, Cannes*, Págs. 83-87.
59. Kirk, R. S., Sawyer, R., & Egan, R. (1999). *Composicion y analisis de alimentos de Pearson*. Mexico: Editoria Continental.
60. Kjeldsberg, W. (1972). *Leukem a in arsenic poisoning*. New York City: Págs. 935-937.

61. Konhauser, K., Lalonde, S., Planavsky, N., Pecoits, E., Lyons, T., Mojzsis, S., . . . Bekker, A. (2011). Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the Great Oxidation Event. *Nature*, Pág. 369.
62. Krishnamurti, G. S., & Naidu, R. (2003). Solid-solution equilibria of cadmium in soils. *Geoderma*, Págs. 17-30.
63. Lamble, J. ., & Hill, S. J. (1998). Microwave digestion procedures for environmental matrices. *Analyst*, Págs. 103-133.
64. Lino, L. (2014). CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS (Hg, Pb, Sb y As) DE LOS SEDIMENTOS DEL ESTERO “HUAYLÁ”, MACHALA, 2014. *Trabajo de titulación previo a la Obtención del título de Ingeniera Química*, Págs. 6-7.
65. Macfarlane, G., Koller, C., & Blomberg, S. (2007). Accumulation and partitioning of heavy metals in mangroves: A synthesis of field-based studies. *Chemosphere*, Págs. 1454-1464.
66. MAPA. (1994). *Métodos oficiales de análisis, Tomo III*. Mexico: Ministerio de Agricultura Pesca y alimentación.
67. Marín, A. (2015).
68. Marín, A. (2015). Concentración de Hg (mg.Kg-1 en peso seco) en sedimentos superficiales recolectadas en tres zonas de cada localidad de Bajo Alto (Zona A), El Coco (Zona B) y Estero Huaylá (Zona C).
69. Marín, A. (2015). Concentración de Pb (mg.Kg-1 en peso seco) en sedimentos superficiales en tres zonas de cada localidad.
70. Marín, A. (2015). Concentración de Pb (mg.Kg-1 en peso seco) en sedimentos superficiales en tres zonas de cada localidad.
71. Marín, A. (2015). Concentración de Pb (mg.Kg-1 en peso seco) en sedimentos superficiales en tres zonas de cada localidad.
72. Marín, A. (2015). Localización geográfica de los puntos de muestreo, concentración promedio de Hg, Pb y Cd (mg.Kg-1 en peso seco), el contenido promedio de materia orgánica y pH.

- 73.** Martí, L., Filippini, M., & Salcedo, C. (2011). Evaluación de metales pesados en suelos de los oasis irrigados de la Provincia de Mendoza: I. Concentraciones totales de Zn, Pb, Cd y Cu. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias*, Pág. 203.
- 74.** Martínez, G., Rodríguez, L., & Senior, W. (2002). Especiación de Cd, Zn, Cr y Pb en núcleos de sedimentos de la bahía de Bergantín Edo. Anzoátegui, Venezuela. *Interciencia*, Págs. 173-179.
- 75.** Martínez, L. (2008). Presència, mobilitat i risc d'elements traça en sòls naturals. *Programa de doctorat de recursos naturals i medi ambient*, Págs. 287-297.
- 76.** Martinez, T. L., Gomez, O. L., Martinez, M., Castillo, C., & Santiago, A. (2000). Toxic nickel in artificial sediment on acetylcholinesterase activity and hemoglobin concentration of the aquatic flea, *Moina macropa*. *Journal of Environmental Hydrology*, Págs. 1-10.
- 77.** Martins, V., Figueira, R., França, E., Ferreira, P., Martins, P., Santos, J., . . . Monge, A. (2012). Sedimentary processes on the NW Iberian Continental Shelf since the Little Ice Age. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, Págs. 102-103.
- 78.** Mc. Bride, M. (1994). *Environmental Chemistry of soils*. New York: Oxford University Press New.
- 79.** Molino, B., De Vincenzo, A., Ferone, C., Messina, F., Colangelo, F., & Cioffi, R. (2014). Recycling of Clay Sediments for Geopolymer Binder Production. A New Perspective for Reservoir Management in the Framework of Italian Legislation: The Occhito Reservoir Case Study. *Materials (1996-1944)*, Pág. 560.
- 80.** Moose, J., Presley, B., & Taylor, P. (1993). Trace metals Chemistry of Galveston Bay: water sediments and biota. *Marine Environmental Research*, Págs. 1-37.
- 81.** Moreno Franco, B., Latre, M. L., Andrés Esteban, E. M., Ordovás, J. M., Casasnovas, J. A., & Peñalvo, J. L. (2014). Soluble and insoluble dietary fibre intake and risk factors for metabolic syndrome and cardiovascular disease in middle-aged adults: the AWHs cohort. *Nutricion Hospitalaria*, Pág. 127.
- 82.** Moreno, L. (1996). *La Materia Organica en los agrosistemas*. Argentina: Mundi-Prensa.

83. Moreno, M. (2003). *Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana*. Madrid: McGraw-Hill/Interamericana.
84. Morral, F. (2003). *Metalurgia General*. Reverté 2da Edición.
85. Murashkina, M., Southard, R., & Pettygrove, G. (2007). Silt and fine sand fractions dominate K fixation in soils derived from granitic alluvium of the San Joaquin Valley, California. *Geoderma*, Pág. 283.
86. Naylor, R. (2007). The alchemy of fraud: Investment scams in the precious-metals mining business. *Crime, Law & Social Change*, Pág. 89.
87. Nguetnkam, J. P., & Dultz, S. (2011). Soil degradation in Central North Cameroon: Water-dispersible clay in relation to surface charge in Oxisol A and B horizons. *Soil & Tillage Research*, Pág. 38.
88. Nguetnkam, J., & Dultz, S. (2011). Soil degradation in Central North Cameroon: Water-dispersible clay in relation to surface charge in Oxisol A and B horizons. *Soil & Tillage Research*, Págs. 38-47.
89. Niño, Y., López, F., & García, M. (2003). Threshold for Particle Entrainment into Suspension. *Sedimentology*, Págs. 247-263.
90. Orozco, J., & Cañizares, M. (2010). Espectrofotometria UV-Vis. *Revista Mexicana de Ciencias Farmaceuticas*, Págs. 37-43.
91. Páez, F. (1996). *Fuentes de metales en la zona costera marina. En: EPOMEX Serie Científica. Golfo de México, Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico, y Tendencias*. Mexico DF: Universidad Autónoma de Campeche.
92. Pehlivan, R. (2010). The effect of weathering in the Buyukmelen River basin on the geochemistry of suspended and bed sediments and the hydrogeochemical characteristics of river water, Duzce, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, Pág. 62.
93. Peinado, S., Mogollon, J., & Bifano, R. (1987). Distribución de Ni, Co y Zn en los componentes de sedimentos de un río tropical contaminado. *Acta Científica Venezolana*, Págs. 392-393.

94. Peña, S. E., Palacios, P., & Ospina, Á. (2005). Algas como indicadores de contaminación. *Universidad del Valle*, Págs. 135-138.
95. Planas, M. M. (2010). Estudio sobre metales pesados en la cuenca del Jequetepeque, Perú. *Master thesis (pre-Bologna period)*, Págs. 17-18.
96. PNUMA. (2010). Análisis del flujo del comercio y revisión de prácticas de manejo ambientalmente racionales de productos conteniendo cadmio, plomo y mercurio en América Latina y el Caribe. *Programa de Naciones Unidas Para el Medio Ambiente*, Págs. 9-15.
97. Qiua, Y.-W., Yua, K.-F., Zhang, G., & Wangc, W.-X. (2011). Accumulation and partitioning of seven trace metals in mangroves and sediment cores from three estuarine wetlands of Hainan Island, China. *Journal of Hazardous Materials*, Págs. 634- 638.
98. Rainbow, P. (1995). Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, Págs. 183-192.
99. Rajkumar, M., Prasad, M., Freitas, H., & Ae, N. (2009). Biotechnological applications of serpentine soil bacteria for phytoremediation of trace metals. *Critical Reviews in Biotechnology*, Pág. 120.
100. Redwood, L., Bernard, S., & Brown, D. (2000). *Predicted mercury concentrations in hair from infant immunizations: Cause for concern*. Colorado: Elsevier.
101. Reinsch, S., Müller, R., Deubener, J., & Behrens, H. (2013). Internal friction of hydrated soda-lime-silicate glasses. *Journal of Chemical Physics*, Pág. 17.
102. Reyes, H., & Walton, F. (2005). *Analisis Quimico e Instrumental moderno*. Barcelona: Editorial Reverte.
103. Rocha, C. E. (2000). *PRINCIPIOS BASICOS DE ESPECTROSCOPIA*. MEXICO: UACH.
104. Rovina, J. (1993). Estudio por la contaminación por metales pesados del río Jamara. *Tesis Doctoral*, Pág. 360.

- 105.** Rubio, L., Serrat, J., & M, C. (2005). Using linear temporal model checking for goal-oriented policy refinement frameworks. *Proceedings - Sixth IEEE International Workshop on Policies for Distributed Systems and Networks*, Págs. 181-190.
- 106.** Sàchez, L. (2003). *Suelos Salinos y Sódicos*. Mèxico: Limusa S.A.
- 107.** Sadiq, M. (1992). *Marine Environments*. New Yor: Marcel Dekker Inc.
- 108.** Sahay, P., Scherrer, S., & Wang, C. (2012). A portable optical emission spectroscopy-cavity ringdown spectroscopy dual-mode plasma spectrometer for measurements of environmentally important trace heavy metals: Initial test with elemental Hg. *Review of Scientific Instruments*, 109.
- 109.** Salager, J. L. (2007). *Teoría, Granulometría*. Venezuela: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, Mérida 5101 VENEZUELA.
- 110.** Salamanca, Palacios, & Ospina, Á. (2005). Algas como indicadores de contaminación. *Universidad del Valle*, Págs. 35-45.
- 111.** Sánchez, B. M. (2003). *Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo Valladolid*. Valladolid: Universidad de Valladolid. España.
- 112.** Sharma, V., Chaudhari, P., & Satyanarayan, S. (2011). Toxicity assessment of free form of heavy metals in aqueous media on earthworm *Eudrillus eugeniae*. *Water Science & Technology*, Pág. 2434.
- 113.** Singh, A., Hasnain, S., & Banerjee, D. K. (1999). Grain size and geochemical CRC Crit Rev Environ Control 14, partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar Rier a tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology* 39(1), Págs. 90-80.
- 114.** Šišperová, E., Glovinová, E., Budilová, J., & Pospíchal, J. (2011). Focusing of alkali earth metals in ligand step gradient. *Journal of Chromatography A*, Pág. 1218.
- 115.** Steinberger, N., & Hondzo, M. (1999). "A semi-analytical model for dissolved oxygen mass transfer coefficient at the sediment–water interface". *Journal. Hydraulic Engineering*, Págs. 192-200.

- 116.** Štěpán, R., Barek, J., Mejstřík, V., Moreira, J., & Zima, J. (2004). Polarographic and Voltametric Determination of Carcinogenic Nitrobiphenyls at a Static and Hanging Mercury Drop Electrode. *Analytical Letters*, Pág. 2753.
- 117.** Stigliani, W. (1993). Overview of the Chemical Time Bomb problem in Europe. In: Meulen G.R.B. *Chemicals time bombs. Proceedings of the European State-of-the-art Conference on Delayed effects of*, Págs. 13- 29.
- 118.** Tighe, M., Lockwood, P., Wilson, S., & Lisle, L. (2014). Comparison of Digestion Methods for ICP-OES Analysis of a Wide Range of Analytes in Heavy Metal Contaminated Soil Samples with Specific Reference to Arsenic and Antimony. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, Pág. 17.
- 119.** Toribio, M., & Romanyà, J. (2006). Leaching of heavy metals (Cu, Ni and Zn) and organic matter after sewage sludge application to Mediterranean forest soils. *Science of the Total Environment*, Pág. 21.
- 120.** Torres, A. S. (2007). Estudio de aprovechamiento del Lechuguin Eichhornia Crassipes, del Embalse de La Represa Daniel Palacios como Biosorbente de Metales Pesados en el tratamiento de aguas residuales. *Metales pesados*, Pág. 36.
- 121.** Vaithyanathan I, & Subramania, V. (1993). *Phosphorus distribution in the sediments of the Hooghly (Ganges) Estuary, India*. India: Elsevier.
- 122.** Valencia, M., & Cardona, C. (2013). EVALUACIÓN AMBIENTAL PARA PROCESOS QUE USAN RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DE LOS BIOCMBUSTIBLES COMO MATERIAS PRIMAS. *Revista EIA*, Págs. 103-110.
- 123.** Vane, C., Harrison, A., Kim, V., Moss-Hayes, B., & Long, K. (2009). Organic and metal contamination in surface mangrove sediments of South China. *Mar Pollut Bull*, Pàgs. 129-166.
- 124.** Volke, S. T., Velasco, T. J., & Rosa, D. I. (2005). Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remedación. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*, Pág. 141.
- 125.** Welcomme, R. L. (1985). River Fisheries. *FAO. Fisheries Technical*, Págs. 262-330.

- 126.** Wu, S., Deng, F., Hao, Y., Shima, M., Wang, X., Zheng, C., . . . Guo, X. (2013). Chemical constituents of fine particulate air pollution and pulmonary function in healthy adults: The Healthy Volunteer Natural Relocation study. *Journal of Hazardous Materials*, Págs. 183-191.
- 127.** Zollmer, V., & Irion, G. (1993). Clay mineral and heavy metal distributions in the North-Eastern North Sea. *Marine Geology*, Págs. 223-230.

ANEXOS

Anexo 1. Toma de muestra de sedimento.



Anexo 2. Determinación de humedad y solidos totales sedimento.



Anexo 3. Tamizado de Muestras Secas de Sedimento.



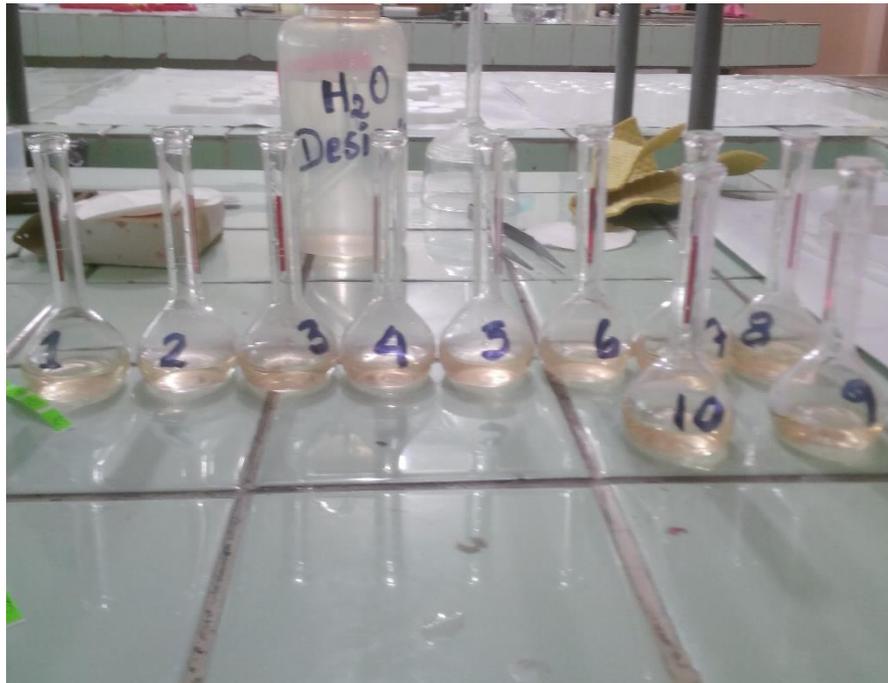
Anexo 4. Digestión de sedimento para determinación de metales pesados.



Anexo 5. Centrifugado de las muestras digeridas.



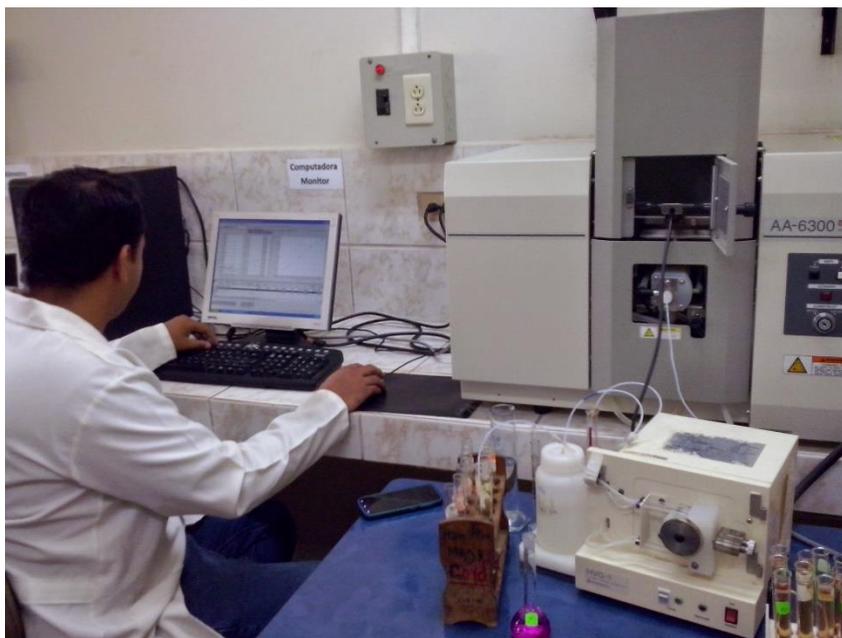
Anexo 6. Muestras digeridas para realizar lecturas de metales pesados.



Anexo 7. Determinación de metales pesados de muestras de sedimentos superficiales.



Anexo 8. Determinación de metales pesados de muestras de sedimentos superficiales.



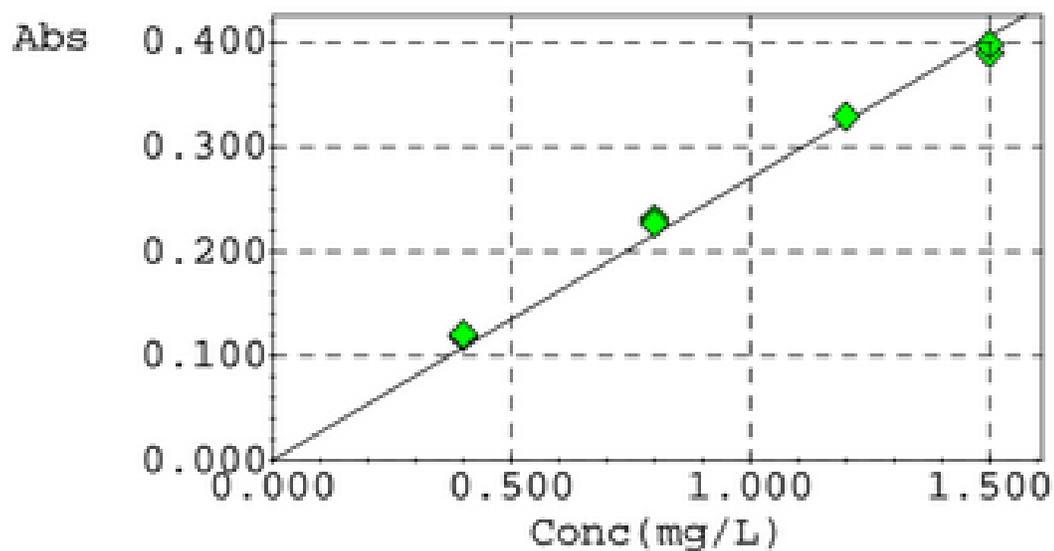
Anexo 9. Desechos inorgánicos en el Estero Huaylá.



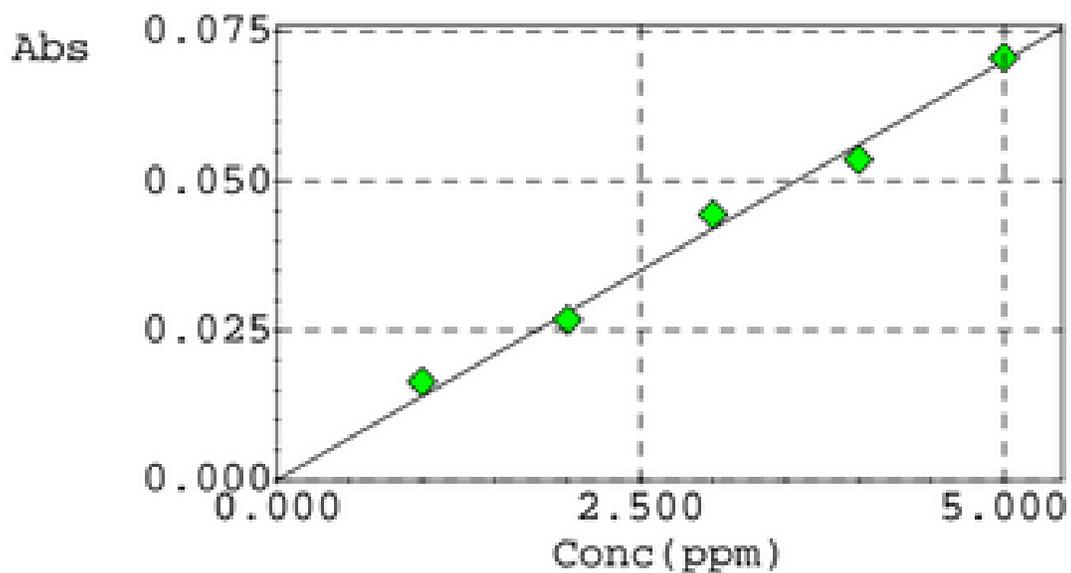
Anexo 10. Residuos orgánicos e inorgánicos en Bajo Alto.



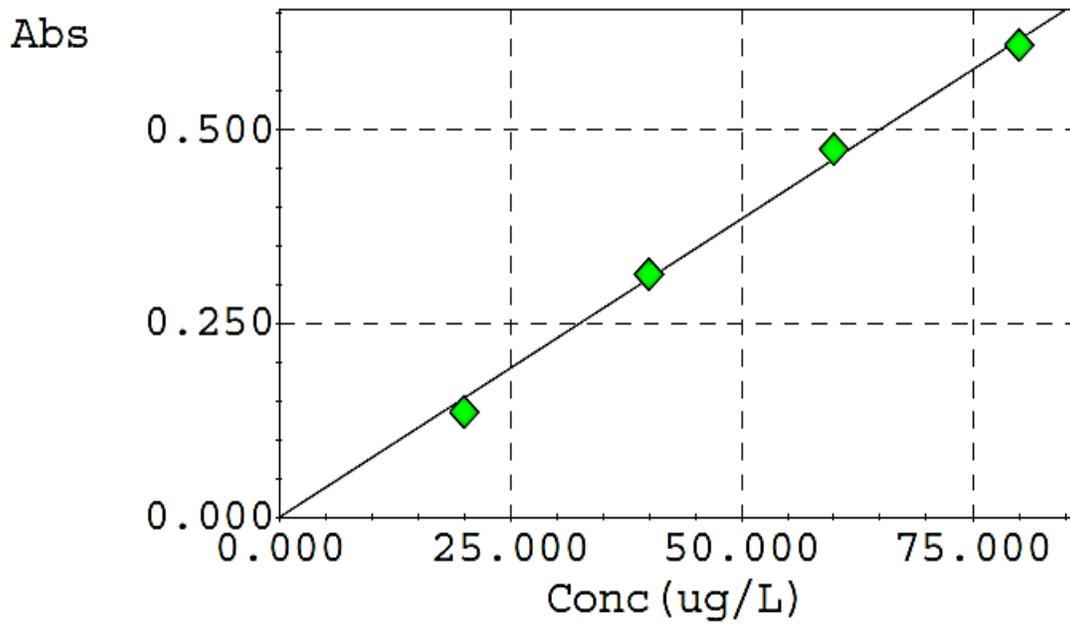
Anexo 11. Curva de calibración para Cadmio.



Anexo 12. Curva de calibración para Plomo.



Anexo 13. Curva de calibración para Mercurio.



Anexo 14. Tabla de concentraciones de mercurio total en sedimentos de distintos ecosistemas acuáticos. Las concentraciones se refieren a peso seco.

Sitio	Hg Total en sedimentos (mg.Kg⁻¹)	Referencia
Estuario de Bahía Blanca, Buenos Aires	0,098	De Marco et al. 2006
Laguna de Mar Chiquita, Buenos Aires	0,076	De Marco et al. 2006
Bahía de Samborombón, Buenos Aires	9,44	De Marco et al. 2006
Río Negro (planta de cloro álcali)	0,8-3,4	Arribére et al. 2003
Lago Moreno, Río Negro	7,0	Ribeiro-Guevara et al. 2005
Arroyos zona urbana La Plata, Bs As.	0,51-1,2	Ronco et al. 2001
Afluentes Río Paraná, Argentina	0,34-5,7	SMAyDS et al. 2006
Puerto Montevideo, Uruguay	0,3-1,3	Muniz et al. 2004
Riachuelo, Buenos Aires	1,9	María Leticia Peluso , 2011
Bahía de Samborombón, Buenos Aires	9,44	De Marco et al. 2006
Río Negro (planta de cloro álcali)	0,8-3,4	Arribére et al. 2003
Lago Moreno, Río Negro	7	Ribeiro-Guevara et al. 2005
Canal Oeste, Ensenada	6,8	María Leticia Peluso, 2011
Río Negro (Amazonas), Brasil	70-270	Bisinoti et al. 2007
Bahía de Guanabara, Brasil	7	Machado et al. 2008
Ría de Aveiro, Portugal	19,2	Pereira et al. 2008
Bajo Alto, El Oro- Ecuador	3,97	Este estudio
El Coco- El Oro- Ecuador	4.09	Este estudio
Estero Huaylá, El Oro Ecuador	7	Este estudio