

SENIOR W¹., VALAREZO C¹., SÁNCHEZ O¹., JACOME N. C¹., TOBAR-ORDOÑEZ J. A²., COLLAGUAZO-YAGUACHI A. F³, HERNÁNDEZ D⁴., RODRÍGUEZ G⁴., BENÍTEZ A⁴., FERMÍN I., DE LA CRUZ R⁴. Y MÁRQUEZ A⁴. 2014.- EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL CONTENIDO TOTAL Y BIODISPONIBLES DE LOS METALES PESADOS, CU, CD, PB Y HG EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL ESTERO DE SANTA ROSA, PROVINCIA DE EL ORO, ECUADOR.

1 Universidad Técnica de Machala (UTMACH), Facultad de Ciencias Agropecuarias, Escuela de Acuicultura. 2 Universidad Técnica de Machala, Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud. 3 Universidad Técnica de Machala, Facultad de Dociales, Escuela de Gerencia Ambiental. 4 Departamento de Oceanografía, Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Venezuela.
[*senior.william@gmail.com](mailto:senior.william@gmail.com)

Resumen

Los metales pesados tienen una importante fuente en las actividades de origen antropogénico y constituyen un peligro para la biota acuática y el ser humano y un factor de deterioro de la calidad hídrica y ambiental. Los sedimentos ribereños, uno de los principales reservorios de estos elementos, actúan como fuentes secundarias de contaminación de los cuerpos de agua, por lo que resulta importante evaluar la concentración de metales como una herramienta que permite rastrear el origen de los contaminantes en el medio y predecir los impactos que pueden producir en los ecosistemas acuáticos.

En el presente trabajo se analizó por espectrofotometría de absorción atómica la concentración de Cu, Cd, Pb y Hg en los sedimentos superficiales del estero Santa Rosa, Provincia de El Oro, Ecuador. Las concentraciones de estos elementos fueron muy elevadas para la mayoría de las muestras analizadas en todos los puntos de muestreo seleccionados. Su distribución no fue homogénea, ni presentó un patrón geográfico marcadamente definido, pudiéndose encontrar altos niveles distribuidos a lo largo del estero estudiado.

Los objetivos del presente trabajo fue el de evaluar en forma preliminar la concentración de metales pesados en los sedimentos superficiales del estero Santa Rosa y determinar la relación existente entre la concentración de metales pesados con otros parámetros físicos y químicos relevantes y proponer de forma preliminar las fuentes naturales y antropogénicas que podrían contribuir a la presencia de metales pesados en los sedimentos superficiales del estero.

Abstract

Heavy metals are a major source of anthropogenic activities and constitute a hazard to aquatic biota and humans and a factor of deteriorating water and environmental quality. Coastal sediments, one of the main reservoirs of these elements act as secondary sources of contamination of water bodies, so it is important to assess the concentration of metals as a tool to trace the origin of pollutants in the environment and predict the impacts that may occur in aquatic ecosystems.

In this work was analyzed by atomic absorption spectrophotometry concentration of Cu, Cd, Pb and Hg in surface sediments of the estuary Santa Rosa, El Oro Province, Ecuador. The concentrations of these elements were high for most of the analyzed samples at all sampling points. Their distribution was not homogeneous, nor presented a sharply defined geographic pattern, being able to find high levels distributed throughout the estuary studied.

The objectives of this study was to evaluate preliminarily the concentration of heavy metals in surface sediments of the estuary Santa Rosa and determine the relationship between the concentration of heavy metals and other physical and chemical parameters and propose relevant sources preliminarily natural and man that could contribute to the presence of heavy metals in surface sediments of the estuary.

Introducción.

Los metales pesados constituyen uno de los contaminantes más importantes en el medio ambiente debido a su elevada persistencia y toxicidad, a diferencia de muchos compuestos orgánicos sintéticos usados en la industria, medicina y agricultura. Los metales traza forman parte de los ciclos biogeoquímicos naturales. Algunos de estos metales pesados son móviles lo que facilita su transporte y disposición en fuentes lejanas a donde se generan, cuando el carácter biogeoquímico del ambiente depositacional cambia, algunos aspectos fisicoquímicos de los sedimentos como el tamaño de grano y la presencia de materia orgánica predisponen la presencia de estos elementos y facilitan su precipitación y acumulación, estos cambios fisicoquímicos se pueden ver favorecidos por causas naturales o antropogénicas.

Los principales procesos naturales que movilizan metales traza son: intemperismo de las rocas, desgasificación, vulcanismo terrestre y submarino y procesos relacionados con los sedimentos marinos.

Entre las principales causas de movilización antropogénica están los procesos industriales y minero-metalúrgicos, producción de cemento, consumo de combustibles fósiles, fertilización de suelos, extracción de petróleo, etc.

Las contribuciones antropogénicas de metales traza a los estuarios y sedimentos costeros y marinos son introducidas a través de las aguas de escurrimiento, incluyendo los ríos; razón por la cual, los metales pesados se presentan en diferentes formas en el ambiente acuático. Los principales reservorios abióticos de metales son: la columna de agua, los sedimentos suspendidos y depositados y el agua intersticial. Cuando se alteran las condiciones redox se puede provocar un incremento en las concentraciones de metales y así, por procesos de difusión, compactación y bioturbación, afectar la concentración de los mismos en aguas adyacentes.

En el ambiente marino ya sea en el agua o en el sedimento, los metales traza son introducidos a las tramas tróficas ocasionando diversos daños en los diferentes niveles de organización biológica e incluso a través de la cadena trófica pudiesen llegar al hombre.

El estero Santa Rosa es el brazo de agua más importante del sur del Ecuador. Sin embargo, no existe a nivel Nacional bibliografía disponible con información suficiente

sobre la distribución de metales pesados en la zona, por lo que el estudio reviste una gran importancia, debido a que estos elementos pueden ser acumulados en organismos bentónicos y podría afectar la cadena trófica en los ecosistemas marinos presentes.

El presente trabajo forma parte del proyecto “Evaluación de la distribución espacial del contenido total y biodisponibles de metales pesados en sedimentos superficiales del Estero de Santa Rosa, Provincia de El Oro.” y pretende evaluar la distribución espacial de las concentraciones de algunos metales en sedimentos superficiales de este importante ecosistema, el impacto contaminante en este debido a la introducción de metales pesados, como resultado de las actividades humanas y una línea base, para futuros seguimientos de la contaminación en esta importante área.

Materiales y Métodos

Toma de muestras

Se colectaron un total de diecinueve muestras de sedimentos de fondo, cuya posición está indicada en la Tabla I. Desde la desembocadura del río Santa Rosa hasta la zona conocida como la Isla del Amor.

Las muestras fueron inmediatamente guardadas en bolsas de plástico, previamente lavadas con una solución de HNO₃ al 10%. Se mantuvieron al abrigo del sol y refrigeradas con hielo hasta la llegada al laboratorio para su preservación en un congelador a -20 °C hasta su tratamiento. Posteriormente las muestras se secaron en una estufa a 40 °C durante 72 horas.

Una vez secas, las muestras fueron trituradas, molidas y pulverizadas en un mortero de porcelana para su análisis en la fracción inferior al 63 mm.

Análisis de Metales

Los metales se determinaron utilizando la técnica de Carmody *et al.* (1973) y Martínez (2002). Se pesó 1,00 g de muestra de sedimento seco y se sometió a una digestión con 5 ml con una mezcla azotrópica de ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido perclórico, 3:2:1 por tres horas para lograr la mineralización total del sedimento. Los extractos se filtraron y se diluyeron en balones aforados con agua desionizada a un volumen constante de 25 ml, para ser cuantificados por Absorción atómica de llama (Aire-Acetileno).

Para la evaluación de los metales biodisponibles se pesó 1,00 g de cada una de las muestras de sedimento seco y se sometieron a una digestión con ácido acético 10% con agitación constante por 5 horas a temperatura ambiente. Esta fracción contiene los metales adsorbidos en la superficie de las partículas, asociados con los carbonatos y

los oxihidróxidos de Fe y Mn, los cuales se encuentran biodisponibles para los organismos marinos.

Para la determinación del mercurio se utilizó el método CVAA (Cool Vapour Atomic Absorption Spectrometry), basado en la reducción de los compuestos de mercurio presentes en la muestra a metal libre, mediante la digestión de la muestra con ácido nítrico. A 5 ml del filtrado se le agregaron 5 ml de ácido nítrico al 1,5 %, en envases de reacción, estos fueron llevados a las celdas de lectura en el espectrómetro de absorción atómica, donde se les añadió un volumen de Borohidruro de sodio al 3%, diluido en hidróxido de sodio al 1 %; las concentraciones se determinan por altura de pico, sin llama. Este método permite la medición de las concentraciones del metal a través del desprendimiento de vapor, manteniendo las celdas a temperatura ambiente, -(EPA, 1999).

Todos los resultados fueron validados mediante la utilización de un patrón certificado MESS-3 (Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals (Tabla III). Los resultados obtenidos mostraron que el proceso de extracción de los metales es efectivo. Igualmente se trataron las muestras por triplicado (Tabla IV).

Resultados y Discusión

Los sedimentos captados en el estero Santa Rosa presentaron una predominancia arenosa (Tabla II).

En efecto el porcentaje de arenas varió entre 15 y 89%, con un promedio de 47,84%.

Los valores más elevados de arena se detectaron hacia la zona norte del estero, y están grandemente influenciados por la descarga del estero de Jambelí. Un segundo máximo del contenido de arenas se detectó en la desembocadura del estero El Bravo, donde superó el 70%. Se apreció en la desembocadura del río Santa Rosa la presencia de cerca de 60% de arena. Los menores valores se observaron en el canal principal del estero Santa Rosa, al sur y en la desembocadura del estero Guajaval.

Hacia el sur de la zona examinada predominaron los sedimentos del tipo Franco Limosos, mientras que en la parte media del área examinada predominaron los sedimentos del tipo Franco Arenosos y hacia el norte volvieron a predominar los sedimentos Franco Limosos para finalmente predominar los sedimentos Arenosos, a partir del estero Jambelí (est. 17).

El porcentaje de limos varió entre 8 y 78% (Tabla II), con un valor promedio de 47,58%. Los valores más elevados se detectaron hacia el sur del estero Santa Rosa, río Santa Rosa y desembocadura del estero Guajaval y Saca la Mano Chico, mientras que los

valores mínimos se encontraron hacia el norte del estero Santa Rosa y en la desembocadura del estero El Bravo.

El porcentaje de las arcillas osciló entre 1 y 7%, con un valor promedio de 4,58% (Tabla II).

Los valores más elevados de arcilla se detectaron en la zona sur del área examinada y en la desembocadura del estero Pilo. Mientras los menores valores se obtuvieron en la desembocadura del río Santa Rosa y en la desembocadura del estero El Bravo.

La distribución de Pb total en los sedimentos de la zona estudiada se muestra en la Fig. 1. Las concentraciones encontradas variaron entre 11,33 mg/kg y 28,55 mg/kg, con un valor promedio de 18,66 mg/kg. El Pb es un metal que reconocidamente tiene un aporte antropogénico, cuya magnitud ha alcanzado niveles globales, siendo su principal fuente la atmósfera (Erel *et al.*, 1982; Flegal *et al.*, 1987., Salamanca y Jara, 2003).

Sadiq (1992) señala que los valores de Pb Total en los sedimentos no deben ser mayores a 5 mg/kg, valor que es ampliamente superado en los sedimentos del estero Santa Rosa, lo cual sugiere que este ecosistema presenta contaminación por este metal.

Las más elevadas concentraciones de Pb fueron detectadas hacia el sur del estero Santa Rosa y en la desembocadura del estero Guajaval, mientras que los valores más bajos se registraron en las desembocaduras del estero El Bravo y Chiverías.

Fermín (2002) reportó para la Laguna de Unare, este venezolano un valor mínimo de plomo total de 10,80 mg/kg, y un valor máximo 43,80 mg/kg, con un promedio de 29,00 mg/kg, concentraciones muy superiores a las registradas en el estero Santa Rosa.

Senior & Aparicio (1992) reportaron un valor promedio de plomo de 24,03 mg/kg, y la distribución de las concentraciones de este metal, que señalan estos investigadores. Senior *et al.* (1999) encontraron un valor promedio de plomo de 11,81 µg/g, siendo este promedio inferior al encontrado por Senior & Aparicio (1992) y al registrado en esta investigación.

Senior & Castañeda (1997) reseñan un valor promedio de 11,7 mg/kg, para los sedimentos superficiales de la Bahía de Pozuelos, y consideran que, según lo señalado por Sadiq (1992), el valor límite de plomo para sedimentos no contaminados es de 5 mg/kg, razón por la cual estos autores consideran que en esta bahía existe contaminación por este metal. Por su parte, Hernández (1998) registró un valor promedio de plomo, para los sedimentos superficiales de la laguna de Chacopata, de 8,66 mgk/g, y tomando como valor límite de contaminación el señalado por Sadiq (1992) considera que existe contaminación por plomo en este ecosistema.

Comparando estos resultados con los obtenidos en esta investigación se podría sugerir la existencia de contaminación por plomo en los sedimentos superficiales del estero Santa Rosa.

Las concentraciones del Pb biodisponible estuvieron comprendidas entre 2,90 mg/kg y 16,55 mg/kg, con un valor promedio de 6,41 mg/kg (Fig. 1). De estos resultados se desprende que alrededor del 30% del Pb Total está biodisponible en los sedimentos superficiales del estero Santa Rosa.

Estos resultados indican que existe un claro aporte antrópico de plomo hacia el estero, el cual podría estar vinculado a la emisión de gases provenientes del tránsito de vehículos por las carreteras que bordean el ecosistema, así como también al uso de pinturas, materiales de construcción y otros enseres que contengan plomo en su fabricación, sin olvidar la intensa actividad pesquera que se ejerce en el ecosistema, mediante la utilización de embarcaciones con motores fuera de borda. Por ser un elemento considerado como un contaminante altamente tóxico, que acarrea graves consecuencias a los humanos, se hace necesario el monitoreo constante de este metal en el estero Santa Rosa.

El límite máximo de plomo establecido por la F.A.O., para pescado de consumo humano es de 2 $\mu\text{g/g}$ (FAO, 2002), valor este, que resulta menor al valor promedio de plomo asociado a la fracción Biodisponible, lo que evidencia la necesidad de monitorear este metal, considerado como uno de los principales biotóxicos, no solo en agua y sedimentos del estero, sino también en los peces que se capturan en el mismo y que son consumidos por los habitantes de la zona, antes de que se convierta en un problema de salud pública.

Villaescusa *et al.*, (1997) señalan la existencia de una variación en los porcentajes de este metal asociado a la fracción residual que osciló entre 34 y 88 % del metal total, registrado en sedimentos superficiales de la zona limítrofe entre México y Estados Unidos, y la menor proporción (10 %) se asocia a la fracción intercambiable; Belzunce *et al.*, (1997) reportan una asociación del plomo con la fases móviles, entre un 19 y 42 %, en sedimentos superficiales de la Ría de Vigo, e indican que aproximadamente un 53 % del plomo se asocia la fracción residual, y afirman estos autores que existe un evidente flujo antropogénico de este metal hacia este ecosistema, siendo transportado principalmente por vía atmosférica.

Izquierdo *et al.* (1997) reportaron que el plomo es uno de los metales que presenta una menor asociación con la fracción residual (< 50 %), en cuatro esteros estudiados de las costas españolas y, por otra parte, presenta una importante proporción asociada a los carbonatos de aproximadamente 25 ó 30 %, e indican que esto es propio de zonas intervenidas que reciben aportes de este metal. Klavins & Virkavs (2001) indicaron un

importante aporte de plomo al ecosistema estudiado, y reportan un 15 % de plomo asociado a la fracción de carbonatos y un 44 % a la fracción residual, en un estudio realizado los sedimentos pantanosos de Latvia.

Aguilera (2005) reportó que la fracción biodisponible (intercambiables y carbonatos) de la bahía oeste presentó una proporción considerable de este metal en casi todas las estaciones, que en conjunto con la fracción biodisponible de la bahía este, indica una entrada reciente de Pb a los sedimentos marinos del Morro de Puerto Santo (Venezuela) de origen antrópico, producto de la intensa actividad pesquera, tráfico de embarcaciones y a las aguas del lavado de las calles que son arrastradas en épocas de lluvias a las áreas costeras.

Rodríguez *et al.*, (2012) en un estudio sobre la biodisponibilidad de metales pesados en los sedimentos superficiales de la zona costera de Cumaná, estado Sucre, Venezuela, reportaron que las concentraciones de Pb biodisponible oscilaron entre ND y 2,70 mg/kg con un valor promedio de 1,43 mg/kg durante la temporada de lluvia y entre ND y 3,07 mg/kg, con un valor promedio de 0,95 mg/kg en la época seca.

Las concentraciones del Cu total detectados en los sedimentos superficiales del estero Santa Rosa oscilaron entre 5,42 mg/kg y 39,17 mg/kg, con un valor promedio de 21,85 mg/kg (Fig. 2). Los valores más elevados se registraron hacia el sur del ecosistema y en la desembocadura de los esteros Saca la Mano Grande y Guajaval. Mientras que los valores más bajos se registraron en el norte del estero y en la desembocadura del estero El Bravo.

Sadiq (1992) establece como el valor máximo de Cu de 10 mg/kg como valor límite de contaminación, lo cual indicaría que estamos al frente de un ecosistema contaminado por este elemento.

Las concentraciones de Cu biodisponible oscilaron entre 0,75 mg/kg y 2,93 mg/kg (Fig. 2), con un valor promedio de 1,61 mg/kg, representando un 9,5% del Cu Total. Esto indica que casi el 15% del Cu registrado en los sedimentos del estero se encuentran biodisponible para la fauna que lo habita.

Los más bajos valores se registraron en las desembocaduras de los esteros Calavera, El Bravo, Chivería y Jambelí.

Sadiq (1992) señala que los valores naturales de cadmio se encuentran por debajo de 1 mg/kg y Fergusson (1990) indica que las concentraciones en sedimentos no contaminados con Cd están en un margen <0,1-0,5 mg/kg.

El Cd total en los sedimentos superficiales del estero Santa Rosa estuvo comprendido entre 1,08 mg/kg y 1,63 mg/kg, con un valor promedio de 1,28 mg/kg (Fig. 3).

Las más elevadas concentraciones se detectaron hacia la desembocadura del estero El Bravo y ligeramente al sur del mismo y en la desembocadura del estero Guajaval, mientras que los más bajos valores se registraron hacia el sur del estero Santa Rosa y al norte del mismo, pero siempre superiores a 1 mg/kg, lo cual sugiere la existencia de contaminación por este elemento en el ecosistema evaluado.

Senior y Aparicio (1992) reportaron para los sedimentos superficiales de la laguna de Unare, Venezuela, valores promedios de 0,99 mg/kg.

Fermín (2002) en su estudio de la laguna de Unare, Venezuela, indica que los valores de cadmio total, en los sedimentos superficiales variaron desde un mínimo valor de 0,46 mg/kg, hasta un valor máximo de 2,68 con un promedio de 1,51 mg/kg.

Acosta *et al.*, (2002) señalan, para la región central y oriental de Venezuela, que los niveles de Cd obtenidos en los sedimentos superficiales de Playa Güiria estuvieron por debajo del valor límite de 1,0 mg/kg para sedimentos no contaminados para ambientes marinos (Sadiq, 1992), siendo los encontrados en Río Chico cercanos al límite (1,28 mg/kg). No obstante, en Boca de Paparo se reportaron valores muy superiores (23,7 mg/kg), reafirmando los altos niveles en la zona, lo cual indica origen doméstico-industrial.

Fuentes (1998) registró un valor promedio igual a 0,23 mg/kg en los sedimentos superficiales de la laguna de Chacopata, valor bastante bajo en comparación con lo encontrado en el estero Santa Rosa. Esta autora, tomando como base el límite señalado por Sadiq (1992) para sedimentos contaminados por cadmio que es igual a 1 µg/g, concluye que en la Laguna de Chacopata no existe contaminación por cadmio.

Senior y Castañeda (1997) reportaron un valor promedio de cadmio, para los sedimentos superficiales de la Bahía de Pozuelos, igual 0,03 µg/g, y consideran que en esta bahía no existe contaminación por este metal, ya que su concentración se encuentran por debajo del valor establecido como límite mencionado anteriormente; estos mismos autores afirman que en la Bahía de Bergantín existe una clara contaminación por cadmio, y señalan valores que variaron entre 0,49 y 3,00 µg/g de este metal en los sedimentos superficiales de la misma.

Márquez *et al.*, (2012) señalaron concentraciones de Cadmio entre no detectado (ND) y 1,39 mg/kg, en los sedimentos superficiales del río Orinoco.

Si se toma en consideración lo señalado por estos autores, aunado al hecho de que este valor considerado como límite es inferior al valor promedio de cadmio encontrado en el presente estudio, sería importante conocer el porcentaje de este total que corresponde a la fracción biodisponible, para tener una idea más clara de lo que ocurre con el cadmio en los sedimentos superficiales del estero Santa Rosa.

Las concentraciones de Cd biodisponible (Fig. 3) estuvieron comprendidas entre 0,18 mg/kg y 1,08 mg/kg, con un valor promedio de 0,62 mg/kg, superior al señalado por Fergusson (1990) para sedimentos no contaminados.

Alrededor del 30 % del Cd total se encuentra biodisponible en los sedimentos del estero para los organismos que lo habitan.

Márquez *et al.* (2012) señalan que del Cd total, la fracción F1, o fracción fácilmente extraíble, tuvo valores entre 0 - 22,97 % y el resto tuvo asociado a las fracciones F2 y F3, lo cual representa entre 2,03-85,44 %, en los sedimentos superficiales del río Orinoco.

Estos mismos autores señalan que en el río Orinoco, Venezuela, la presencia del cadmio puede estar relacionada a aguas de descargas, así como, al uso de fertilizantes en la agricultura que se desarrolla en las zonas aledañas de su cauce.

En sedimentos de pantanos en Latvia (Republica de Latvijas) se ha reportado una gran afinidad del Cd por la fracción de carbonatos, señalando que este elemento tiene un potencial impacto en los procesos biológicos y en los ecosistemas acuáticos. Por otra parte en sedimentos del mismo río evaluado, se encontraron valores de 23 % en la fracción biodisponible y un 22 % asociado a los óxidos de Fe/Mn, así como, un 27 % a la fracción residual. El Cd está asociado en su mayoría a la fracción biodisponible en el río Tietê-Pinheiros, Brasil (Da Silva *et al.* 2002) y en sedimentos del río Anyang, Corea del Sur (Lee *et al.*, 2003). Las concentraciones de Cd presente en cualquier ecosistema pueden tender a bioacumularse y biomagnificarse por lo que siempre es necesario vigilar y estudiar a detalle su comportamiento, para así verificar y evitar una posible contaminación.

La distribución del mercurio total es mostrada en la Fig. 4. Las concentraciones variaron entre 367,5 mg/kg y 8755 mg/kg, con un valor promedio de 1471,05 mg/kg.

De estos valores es evidente el deterioro que presenta el ecosistema en sus sedimentos, ampliamente contaminados por este metal.

Las más elevadas concentraciones se detectan hacia el sur del ecosistema disminuyendo en dirección al norte, donde se registraron valores ligeramente inferiores a 1000 mg/kg.

Si bien los valores de mercurio total en sedimentos correspondientes a los ríos de la cuenca del Amazonas son hasta dos órdenes de magnitud superiores a los publicados para cuerpos de agua en Argentina, éstos últimos superan en la mayoría de los casos el nivel guía para calidad de sedimentos de la norma canadiense (0,17 mg Hg.Kg-1) -

(EC, 2002) y el valor de referencia de la norma holandesa (0,3 mg Hg.Kg-1) (IADC/CEDA, 1997).

El mercurio es uno de los elementos más tóxicos, y su toxicidad en humanos está bien establecida. El hombre y la naturaleza son los principales contribuyentes a la contaminación por mercurio, y los aportes antropogénicos son más significativos que los aportes de fuentes naturales, ya que, el hombre ha usado el óxido de mercurio (HgO) y el cinnabar (HgS) como un pigmento o un cosmético desde los tiempos prehistóricos. En la actualidad, el mercurio es extensivamente usado en plantas de cloro, procesos y productos eléctricos, pinturas, instrumentos y en la industria odontológica, por esta diversidad de usos se considera a los aportes antropogénicos como la principal fuente de contaminación por mercurio hacia el medio ambiente marino (Sadiq, 1992).

Es indudable que la actividad minera que se desarrolla en la parte alta de la Provincia de El Oro está al origen de estos valores, y que llegan al estero a través del río Santa Rosa y otros.

Las extracciones de oro, al utilizar mercurio y cianuro como métodos de separación, han producido contaminación en sistemas de agua dulce. El río Amazonas es una de las regiones más estudiadas en relación a la contaminación por mercurio producto de dicha actividad (Lacerda, 1997; Artaxo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2002).

Shrestha *et al.*, -(1987), en sedimentos del río Manzanares, encontraron una concentración de mercurio que varió entre 0,01 y 0,53 mg/kg, con un promedio de 0,10 µg/g, estando las mayores concentraciones asociadas a zonas donde se descargan aguas servidas.

Fermín (2002) reporta que el valor promedio de mercurio total fue de 0,13 mg/kg, siendo el valor máximo 0,18 mg/kg y el valor mínimo 0,08 mg/kg registrado.

Sadiq (1992) señala como valor límite para sedimentos no contaminados por mercurio 0,05 mg/kg, y valores por encima de éste pueden sugerir contaminación por este metal. El valor promedio registrado en el presente estudio está muy por encima de lo señalado por este autor, lo que significa una fuerte contaminación por mercurio; pero, por otra parte, Izquierdo *et al.*, (1997) consideran que los niveles de mercurio encontrados en los sedimentos superficiales de dos puntos de la Bahía de Cádiz son valores característicos de ambientes no contaminados, registrando como promedios 0,7 y 0,9 mg/kg de mercurio.

Belzunce *et al.*, (2001) encontraron valores de mercurio entre 0,1 y 13 mg/kg en sedimentos del estuario Nervión en el norte de España, y señalan la existencia de contaminación por este elemento en la región media del estuario. Díaz, *et al.*, (2001)

reportaron, en sedimentos superficiales de Bahía San Vicente en Chile, concentraciones de mercurio que variaron entre 0,37 y 0,95 µg/g, y afirman que son niveles altos productos de una intervención antrópica.

Fermín (2002) reporta que el mercurio en los sedimentos superficiales de la laguna de Unare se comportó de manera bastante diferente al resto de los metales ya descritos, ya que, al contrario de los otros, presenta sus mayores porcentajes en las fracciones biodisponibles, principalmente en la fracción II, asociada a los carbonatos, representando un poco más del 65 % del mercurio encontrado en toda el área lagunar, y llegando a presentarse en algunas estaciones aproximadamente el 90 % del mercurio registrado, la fracción III representa el segundo mayor porcentaje, seguido de las fracciones IV y I, lo que nos indica que en promedio más del 70 % del mercurio que se encuentra en la laguna de Unare, es de origen antrópico.

La Organización Mundial de la Salud establece como concentración límite de mercurio, en peces para consumo humano, 1 mg/kg, y para mujeres embarazadas este valor no debe sobrepasar 0,5 mg/kg (WHO, 1989). En humanos, concentraciones subletales de 5 a 10 mg/kg produce alteraciones del sistema nervioso y malformaciones fetales (EPA, 1995).

El Código Alimentario Nacional de Argentina establece como dosis máxima de mercurio 0,01 mg/l, en alimentos para consumo humano -(Dandan, 2001) y la FAO estima que en peces para consumo humano la concentración máxima de mercurio no debe exceder a 0,5 mg/kg (FAO, 2002).

La suma de las concentraciones medias de mercurio en las fracciones biodisponibles de los sedimentos superficiales de la laguna de Unare (0,09 mg/kg) no supera el valor máximo establecido por la Organización Mundial de la Salud ni se acerca a los niveles subletales establecido por la EPA. No obstante, es importante aclarar que la concentración de los metales se magnifica cuando asciende en la cadena trófica (Belzunce *et al.*, 2001), por lo que es probable que la concentración de mercurio en peces y camarones de la laguna de Unare pueda ser muy superior al encontrado en los sedimentos. Además, lo más importante en el caso del mercurio, es que su origen es principalmente antrópico, y conociendo su alta toxicidad, se hace necesario, primero la identificación de las fuentes de este metal al ecosistema, así como también un monitoreo constante de las concentraciones totales y biodisponibles de mercurio en agua y sedimentos de la laguna, y la concentración total en organismos residentes de la misma.

Márquez *et al.*, (2012) reportan que el análisis de mercurio presentó valores no detectables. Los resultados demostraron que las concentraciones, en sedimentos

superficiales del río Orinoco, máximas para la mayoría de los metales se encontraron en las estaciones con mayor contenido de lodos, materia orgánica y carbonatos.

Estas sustancias son fácilmente acumulables en los sistemas de marismas, y su impacto ambiental es, en algunos casos, complejo de prever. Este trabajo pone de manifiesto un potencial y grave problema ambiental, debido al elevado contenido total de metales pesados en los sedimentos, de donde pueden ser capturados por parte de la vegetación (Luque, 1996), y posteriormente ser transmitidos a herbívoros, además de ser incorporados directamente por los numerosos organismos sedimentófagos presentes en este hábitat. El mayor peligro reside no sólo en la contaminación por metales pesados en sí, sino en su incorporación a la productiva red trófica estuarina, en su magnificación y bioacumulación en los organismos, y en la dificultad para su eliminación. Además hay que indicar que algunos recursos pesqueros y marisqueros, especialmente en el sur del estuario, son explotados actualmente.

Sin embargo, Adam (1990) y Williams *et al.*, (1994) comentan que aunque a veces se han registrado altísimos niveles de iones de metales pesados en los sedimentos de marismas, no han sido advertidos síntomas de toxicidad aguda en plantas. Así, a pesar del alto contenido de metales pesados y su vasta distribución en el estero Santa Rosa, no se han observado evidencias que reflejen alteraciones en la comunidad vegetal, ni en otros organismos, aunque no se descarta que pudieran existir algunos ecotipos vegetales originados por procesos selectivos, capaces de soportar estas altas concentraciones.

Ferguson (1990) señaló que las variaciones observadas en el contenido de metales trazas biodisponibles en sedimentos superficiales pueden ser producto de la disolución de los sedimentos al mezclarse con sedimentos marinos menos contaminados; al efecto de la acción de masa que puede incrementar la concentración de cationes en el agua salada; la producción de ligandos orgánicos, los cuales pueden movilizar los metales desde los sedimentos hasta la solución cuando ocurre el decaimiento de la materia orgánica; la alteración de la mezcla de especies sólidas (arcillas y materia orgánica) y por cambios en la distribución del grano o partículas, dependiente de la batimetría y las corrientes superficiales y profundas.

Existen numerosos estudios que demuestran la contaminación en sedimentos de sistemas de agua dulce producto de las actividades mineras (Moore & Luoma, 1990; Lacerda, 1997; Artaxo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2002; Shuhaimi-Othman, 2008). La actividad minera es un ejemplo claro de contaminación, principalmente por metales pesados. Los metales que se encuentran en los desechos (arsénico, cadmio, cobre, plomo, zinc y plata) ingresan a los arroyos y ríos como solutos y en suspensión, y contaminan sedimentos del río aguas abajo de la zona de producción minera (Moore &

Luoma, 1990). Por ejemplo, las extracciones de oro, al utilizar mercurio y cianuro como métodos de separación, han producido contaminación en sistemas de agua dulce.

El río Amazonas es una de las regiones más estudiadas en relación a la contaminación por mercurio producto de dicha actividad (Lacerda, 1997; Artaxo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2002).

Existen numerosos estudios sobre las características que afectan la biodisponibilidad de ciertos metales, como cobre, cadmio, níquel, plomo y zinc, en relación a la toxicidad sobre invertebrados bentónicos para el desarrollo de niveles de referencia y criterios de calidad de sedimentos (Di Toro *et al.*, 1991; Berry *et al.*, 1996; Besser *et al.*, 1996; Besser *et al.*, 2003; USEPA, 2005); sin embargo ese tipo de información para metales como el mercurio es escasa.

Conclusiones

Las correlaciones altamente significativas que presentan entre sí Pb y Cu, sugiere que estos metales tienen orígenes similares o una misma fuente de origen. Por otra parte, estos metales presentan correlación con el menor tamaño de la partícula, caso de limos y arcillas. Esta última asociación es debida al enlazamiento de los cationes metálicos con las cargas negativas de los grupos funcionales presentes en la materia orgánica y con las cargas negativas presentes en las arcillas.

De la tabla V se desprenden 3 observaciones interesantes con 2 metales como lo son el Cd y Hg. Estos dos metales no muestran correlaciones entre sí, ni con el tamaño de la partícula, por lo que es evidente que estos metales tienen una fuente diferente a los otros metales, estas fuentes podrían ser las antropogénicas derivadas de los procesos de minería.

En base al diagnóstico realizado podemos concluir que el estero Santa Rosa presenta una fuerte contaminación de los sedimentos superficiales por metales como el Pb, Cu, Cd, y Hg. El establecimiento de un muestreo constante de los organismos que habitan se revela como una necesidad debido a la actividad pesquera, la siembra de conchas y la acuicultura que se desarrolla ampliamente.

El Gobierno ecuatoriano debería avocarse, junto con los Gobiernos Provinciales y Regionales a ejecutar medidas que limiten que las aguas negras de las ciudades costeras, particularmente, para de esta forma controlar los vertidos directos de aguas negras sin un tratamiento previo. Igualmente, se debe controlar de una manera más estricta la actividad minera en el Ecuador, la cual se encuentra al origen de estos problemas de deterioro de las aguas marinas y ríos.

AGRADECIMIENTOS

Al Programa PROMETEO de la SENESCYT (Secretaría de Educación Superior, Ciencia y Tecnología, Ecuador.) por la oportunidad brindada para el desarrollo del presente Proyecto.

REFERENCIAS

- Acosta V., Lodeiros C., Senior W. y Martínez G. 2002. Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *Interciencia*. v.27 n.12. pp: 686-690.
- Adam, P. (1990): *Saltmarsh ecology*. Cambridge University Press. Cambridge. Gran Bretaña. 461 p.
- Aguilera, D. 2005. Evaluación geoquímica de los sedimentos superficiales de las bahías este y oeste del Morro de Puerto Santo, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de postgrado. Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Artaxo, P., De Campos, R.C., Fernandes, E.T., Martins, J.V., Xiao, Zifan, Lindqvist, O., Fernandez-Jimenez, M.T. & Maenhaut, W. 2000. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon Basin. *Atmos. Environ.*, 34(24):4085-4096.
- Belzunce-Segarra, M. J., Bacon J. R., Prego R. & Wilson. M. J. 1997. Chemical forms of heavy metals in surface sediments of the R. San Simón inlet, Ria de Vigo, Galicia. *J. Environ. Sci. Heal. A* 32: 1271-1292.
- Belzunce, MJ; Solaun, O.; Franco, J.; Valencia, V. & Borja, A. 2001. Acumulación de materia orgánica, los metales pesados y compuestos orgánicos en los sedimentos superficiales a lo largo de la Ría del Nervión (norte de España). *Contami marzo.Bull.*, 42 (12) :1407-1411.
- Berry, W.J., Hansen, D.J., Mahony, J., Robson, D., Di Toro, D.M. & Shipley B. 1996. Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations. *Environ. Toxicol.*, 15(12): 2067-2079.
- Besser, J.M., Ingersoll C.G. & Giesy, J.P. 1996.- Effects of spatial and temporal variation of acid-volatile sulfide on the bioavailability of copper and zinc in freshwater sediments, *Environ. Toxicol. Chem.* 15: 286–293
- Besser, J.M., Brumbaugh, W.G., May, T.W. & Ingersoll, C.G. 2003.- Effects of organic amendments on the toxicity and bioavailability of cadmium and copper in spiked formulated sediments. *Environ.Toxicol.Chem.* 22: 805-815.
- Carmody, D., Pearce, B. & Yasso, W. 1973. Trace metals in sediments of New York Bright. *Mar. Poll. Bull.* 4(9): 132-135.

- Da Silva, I., Abate G., Lichtig J. & Masini J., 2002. Heavy metals distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros River System in São Paulo State, Brazil. *Applied Geochem.* 17: 105-116.
- Díaz, O.; Frache, R.; Chuecas, L. y Encina, F. 2001. Concentración de mercurio total en residuos industriales líquidos y su impacto en el área marina costera de la Bahía San Vicente. *Cont. Cient. y Tecn., Área de Cienc. Bás.*, 110: 21-33.
- Di Toro, D.M., Zarb, S.C., Hansen, D.J., Swartz, R.C., Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A. & Paquin, P.R. 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environ.Toxicol.Chem.*, 10: 1541-1583.
- Erel, Y., Morgan J.& Patterson C. 1991. Natural levels of lead and cadmium in remote mountain stream. *Geochim. Cosmochim. Acta.*55: 707-719.
- FAO 2002. Limit test for heavy metals in food additive specifications. Explanatory note. 3 pp. (http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/2002-09-10_Explanatory_note_Heavy_Metals.pdf).
- Fergusson, J.E. 1990. The heavy elements: Chemistry, environmental impact, and health effects. Pergamon Press, Oxford, England, 614pp.
- Fermín, I. 2002. Estudio Geoquímico de la laguna de Unare, Estado Anzoátegui, Venezuela. *Inst. Oceanogr. Univ. Oriente. Tesis de Grado.* 106 pp.
- Flegal, A. R., Rossman K. & Stefelson. M. 1987.- Isotope systematic of contaminant Lead in Monterrey Bay. *Environ. Sci. and Tech* 21: 1075-1079.
- Fuentes, M. V. 1998. Condiciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Chacopata, Edo. Sucre, Venezuela. *Trab. Grad. M.Sc. Ciencias Marinas. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.* 113 pp.
- Hernández, M. V. F. 1998.- Condiciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Chacopata, Edo. Sucre, Venezuela. Tesis de Post-Grado (MSc. Oceanografía Química). U.D.O. Cumaná, Venezuela, 113 p
- IADC/CEDA, 1997. Guide 2 – Conventions, Codes and Conditions, Marine Disposal and Land Disposal. International Association of Dredging Companies/Central Dredging Association.
- Izquierdo, C.; Usero J. & Gracia I. 1997.- Speciation of heavy metals in sediments from Salt Marshes on the Southern Atlantic coast of Spain. *Mar. Pollut. Bull.*, 34 (2): 123-128.

- Klavins, M. & Vircavs M. 2001.- Metals in sediments of inland waters of Latvia. *Boreal. Env. Res.* 6:297-306.
- Lacerda, L.D. 1997. Global mercury emissions from gold and silver mining. *Water Air Soil Pollut.*, 97:209–221.
- Luque, C.J. (1996): Tipificación, cartografía y contenido en metales pesados de comunidades vegetales de las Marismas del Odiel. Dinámica poblacional de diferentes especies del género *Spergularia*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. pp. 84-88.
- Márquez A., García O., Senior W., Martínez G. & González A. 2012.- Distribución de metales pesados en sedimentos superficiales del Orinoco Medio, Venezuela. *CIENCIA* 20(1): 60-73.
- Martínez, G. 2002. Metales pesados en sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 41 (1 y 2): 83-96.
- Moore, J.N. & Luoma, S.N. 1990. Hazardous wastes from large-scale metal extraction, *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1278-1285.
- Rodríguez E., Romero D., Martínez G., Fermín. & Senior W. 2012.- Influencia del río Manzanares en la biodisponibilidad de metales pesados (Co, Cr, Pb, Zn) en la zona costera frente a la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela. *Avances en Química*, vol. 7, núm. 1, enero-abril. pp. 57-63
- Sadiq, M. 1992. Toxic metal chemistry in marine environments. Marcel Dekker, Inc. New Cork., pp. 389.
- Salamanca M. A. y Jara B., 2003.- Distribución y acumulación de plomo (Pb Y ²¹⁰Pb) en sedimentos de los fiordos de la XI región. Chile. *Cienc. Tecnol. Mar*, 26 (2): 61-71.
- Santos, A., Alonso, E., Callejon, M. & Jimenez, J.C. 2002.- Heavy metal content and speciation in groundwater of the Guadamar river basin. *Chemosphere* 48: 279-285.
- Senior W. y Aparicio R (1992) Estudio ambiental de las costas del Estado Anzoátegui. Proyecto EACA-Área de Jose. Informe final. Convenio IOV (UDO)-Corpoven. 221 p.
- Senior, W. y Castañeda J. 1997. Evaluación ambiental de las bahías de Bergantín, Pozuelos y Barcelona, ubicadas en las costas del Edo. Anzoátegui. Informe final, PDVSA.
- Senior W, Castañeda J, Martínez G. 1999. Diagnóstico Ambiental de la Zona Costera del Nor-oriente de Venezuela. Informe Final. Proyecto DAO-PALMAVEN. 525 pp.

- Shuhaimi-Othman, M. 2008.- Metal concentration in the sediments of Richard Lake, Sudbury, Canada and sediment toxicity in an amphipod *Hyaella azteca*. *J. Environ. Sci. Technol.*, 1(1): 34.
- USEPA. (Environmental Protection Agency). 2005.- Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver and Zinc). Office of Research and Development. Washington, DC 20460. EPA-600-R-02-011.
- Villaescusa-Celaya, J.; Gutiérrez E. & G. Flores. 1997. Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja California, México, y California, EUA. *Ciencias Marinas*, 23(1): 43-70.
- Williams, T.P., Bubb, J.M. & Lester, J.N. 1994.- The occurrence and distribution of trace metals in halophytes. *Chemosphere*, 28(6): 1189-1199
- WHO, 1989. Mercury – Environmental aspects, Environmental Health Criteria 86, Geneva. (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc086.htm>)

TABLAS

Tabla I. Estaciones, coordenadas y nombre del sitio en el estero Santa Rosa, Provincia de El Oro, Ecuador.

Estación	Coordenadas	Nombre
1	S 03 16 193 W 080 00 278	Río Santa Rosa
2	S 03 21 53.1 W 080 01 74.6	Río Santa Rosa
3	S 03 21 25.1 W 080 01 75.8	Río Santa Rosa
4	S 03 21 03.5 W 080 01 86.2	Río Santa Rosa
5	S 03 20 97.8 W 080 01 93.7	Río Santa Rosa
6	S 03 20 56.4 W 080 02 27.2	Río Santa Rosa
7	S 03 20 32.1 W 080 02 34.1	Río Santa Rosa
8	S 03 18 69.7 W 080 01 72.5	Río Santa Rosa
9	S 03 18 53.0 W 080 01 99.0	Estero Guajaval Centro)
10	S 03 17 90.3 W 080 02 00.5	Estero Chivería
11	S 03 17 90.8	Estero Bravito

	W 080 01 99.2	
12	S 03 16 91.6 W 080 01 10.1	Estero Pilo
13	S 03 17 08.4 W 080 00 57.1	Estero Pilo (Centro)
14	S 03 16 34.3 W 080 00 37.1	Entrada Estero Huaylá
15	S 03 16 36.1 W 080 00 35.3	Frente Muelle Cultural
16	S 03 15 90.8 W 080 00 48.8	Frente a Puerto Bolívar
17	S 03 14 04.0 W 080 01 39.6	Entrada Estero Jambelí
18	S 03 14 26.1 W 080 00 00.3	Jambelí y Cocoviche
19	S 03 14 14.6 W 080 00 80.8	Isla del Amor

Tabla II. Porcentaje de Arena (% ARE), de Limo (% LIM) y Arcilla (% Arc) registrado en cada una de las estaciones del estero Santa Rosa, Provincia de El Oro, Ecuador.

<i>Estaciones</i>	<i>% ARE</i>	<i>% LIM</i>	<i>% ARC</i>
1	35	58	7
2	59	40	1
3	49	48	3
4	29	66	5
5	21	72	7
6	27	68	5
7	43	52	5
8	57	38	5
9	47	48	5
10	63	34	3
11	59	38	3
12	79	18	3
13	25	70	5
14	17	78	5
15	15	78	7
16	19	74	7
17	89	8	3
18	89	8	3
19	87	8	5

Tabla III.- Análisis del patrón MESS-3 (Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals)

Cu	Cd	Pb	Hg
23.65	0.025	20.625	0.1
23.6	0.025	20.5	0.0975
23.525	0.02	20.675	0.105
Valor recomendado	Valor recomendado	Valor recomendado	Valor recomendado
22.9 ± 1.6	0.24 ± 0.01	21.1 ± 0.7	0.091 ± 0.009

Tabla IV. Análisis por triplicado de una muestra de sedimento superficial captada en el estero Santa Rosa, Provincia de El Oro, Ecuador.

Cu	Cd	Pb	Hg
29,325	1,225	20,25	1217,5
29,319	1,222	20,19	1198,2
29,327	1,231	21	1212,3
Valor promedio	Valor promedio	Valor promedio	Valor promedio
29,32	1,226	20,48	1209,33

Tabla V.- Correlaciones entre los metales, la composición orgánica y la textura del sedimento.

	Pb_total	Cd_total	Cu_tot	Hg_total	COT	MOT	arena	limo	arcilla
Pb_total	1	,450	,878(**)	,543(*)	,811(**)	,811(**)	-,808(**)	,808(**)	,546(*)
Cd_total	,450	1	,221	,222	,384	,382	-,490(*)	,491(*)	,308
Cu_tot	,878(**)	,221	1	,444	,891(**)	,892(**)	,870(**)	,867(**)	,605(**)
Hg_total	,543(*)	,222	,444	1	,281	,282	-,302	,295	,305
COT	,811(**)	,384	,891(**)	,281	1	1,000(**)	-,892(**)	,895(**)	,539(*)
MOT	,811(**)	,382	,892(**)	,282	1,000(*)	1	-,891(**)	,895(**)	,538(*)
arena	-,808(**)	-,490(*)	-,870(**)	-,302	-,892(**)	-,891(**)	1	-,999(**)	-,679(**)
limo	,808(**)	,491(*)	,867(**)	,295	,895(**)	,895(**)	-,999(**)	1	,640(**)
arcilla	,546(*)	,308	,605(**)	,305	,539(*)	,538(*)	-,679(**)	,640(**)	1

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

FIGURAS

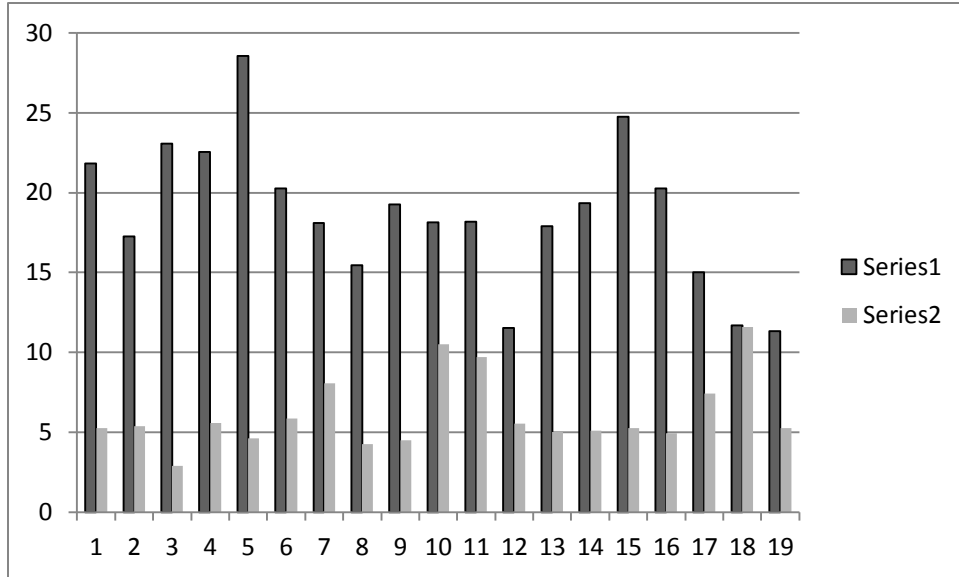


Figura 1.- Distribución del Pb Total y del Pb biodisponible en el estero Santa Rosa en las estaciones examinadas.

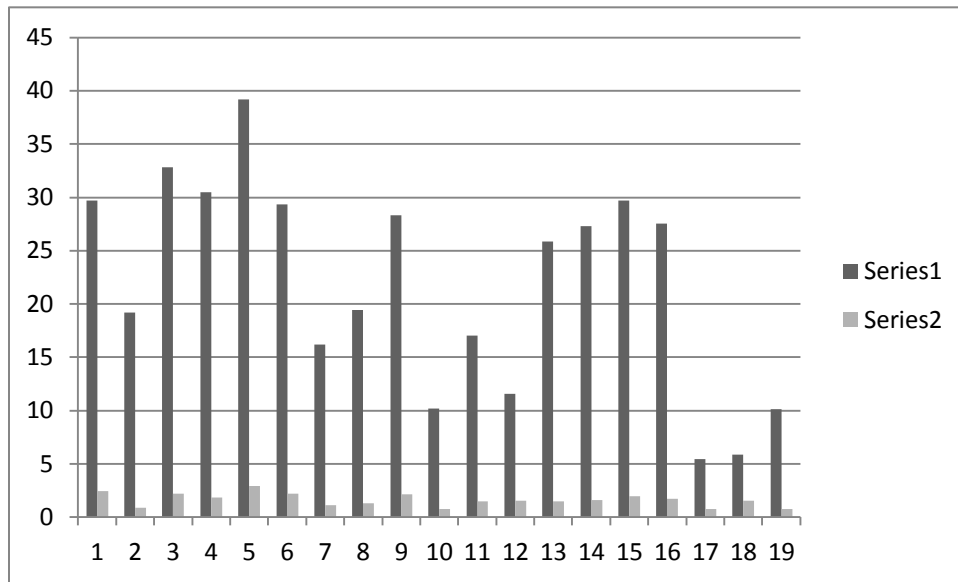


Figura 2.- Distribución del Cu Total y del Cu biodisponible en el estero Santa Rosa en las estaciones examinadas.

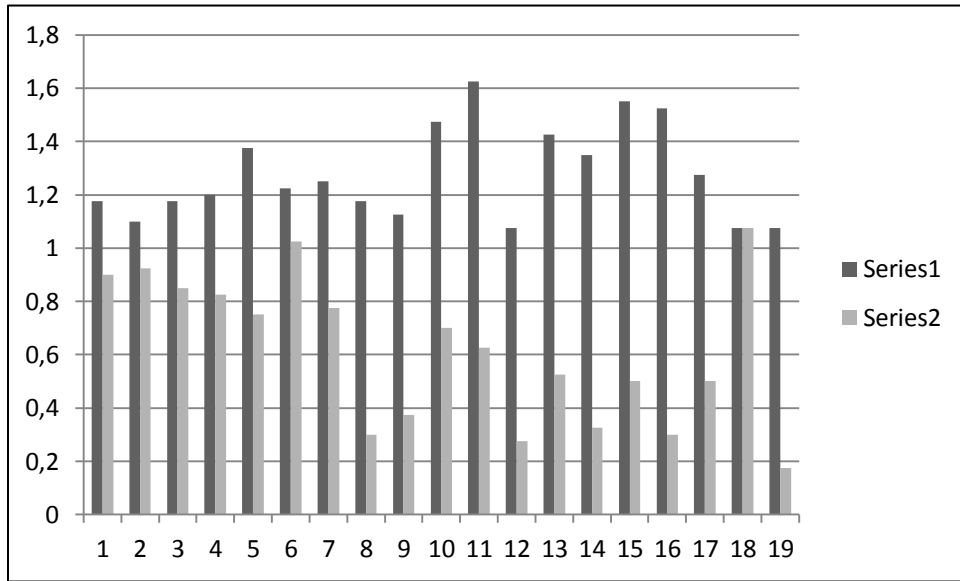


Figura 3.- Distribución del Cd Total y del Cd biodisponible en el estero Santa Rosa en las estaciones examinadas.

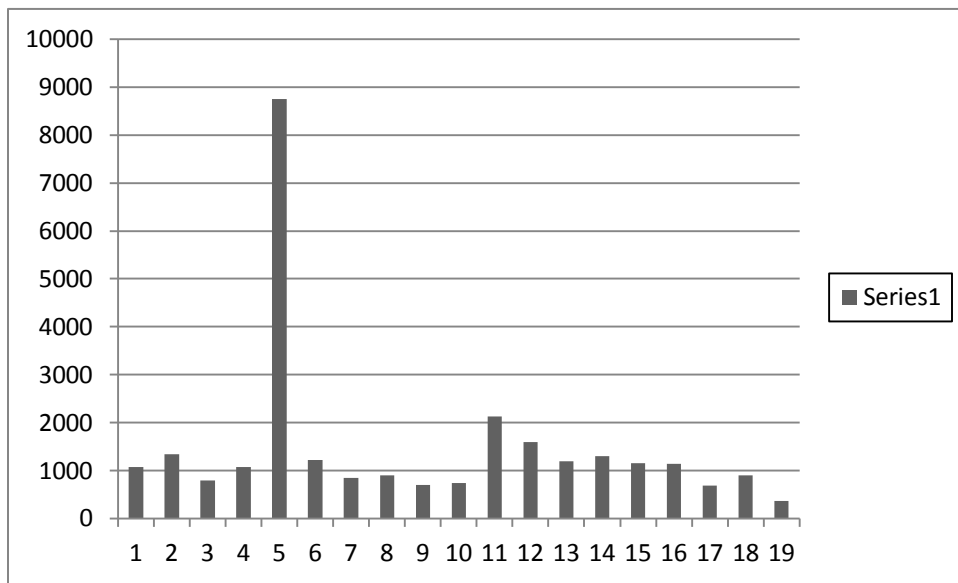


Figura 4.- Distribución del Hg Total en el estero Santa Rosa en las estaciones examinadas.