

# Evaluación del riesgo de contaminación por metales pesados (Hg y Pb) en sedimentos marinos del Estero Huaylá, Puerto Bolívar, Ecuador

## Evaluation of the risk of contamination by heavy metals (Hg and Pb) in marine sediments of Estero Huaylá, Puerto Bolívar, Ecuador

Víctor González<sup>1</sup>, Sonia Valle<sup>2</sup>, Mauro Nirchio<sup>1</sup>, Jesús Olivero<sup>3</sup>, Lesly Tejada<sup>3</sup>, Juan Valdelamar<sup>3</sup>, Fredis Pesantes<sup>1</sup>, Katherine González<sup>1</sup>

Recibido: Octubre 2017 - Aprobado: Junio 2018

### RESUMEN

Se presenta el estudio del contenido de mercurio en sedimentos marinos en nueve estaciones de muestreo del Estero Huaylá en Puerto Bolívar (Ecuador), mediante espectrofotometría de absorción atómica con nebulización de llama y con la generación de hidruros con atomización en celda de cuarzo. La evaluación del riesgo ecológico fue determinada calculando el factor de contaminación (fi) y el índice de riesgo ecológico potencial (IREP) en cada punto de muestreo. El resultado obtenido, para cada metal, fue comparado con los valores de la guía de calidad de sedimentos existentes: CEL (Concentración con efecto límite) y CEP (Concentración con efecto probable). Los resultados demuestran que la concentración de mercurio fue elevada en todas las estaciones con un mínimo de 0,89 y un máximo de 5,79 µg/g, mientras que para el plomo fueron obtenidos valores entre 0,04 y 0,09 µg/g. Con respecto al riesgo toxicológico, los valores de concentración de mercurio y plomo sobrepasaron el valor límite CEL y algunos valores de mercurio también sobrepasaron el valor de CEP indicando que el mercurio más que el plomo representa un riesgo toxicológico para la biota en los sedimentos del estero Huaylá. Con respecto al valor del factor de contaminación, todos los puntos fueron diagnosticados como altamente contaminados por mercurio, mientras que para el plomo no fueron detectadas concentraciones significativas con el método de cuantificación empleado. El índice de riesgo ecológico potencial, considerando al mercurio, reveló tres sitios muy contaminados, cinco fuertemente contaminados y uno moderadamente contaminado. En contraste, para el plomo, todos los puntos de muestreo se encuentran por debajo de los límites permitidos. Los puntos con mayor concentración de mercurio y más alto riesgo de contaminación fueron aquellos situados cerca de las empresas distribuidoras de fertilizantes y cal para camaronerías y cerca de las estaciones de gasolina. En conclusión, el estero Huaylá posee altas concentraciones de mercurio en sus sedimentos probablemente a causa de la desembocadura de aguas provenientes de la actividad minera de explotación de oro en la zona que es transferida por las corrientes intermareal desde el estero Santa Rosa al estero Huaylá. Se destaca la urgente necesidad de establecer valores de referencia en la norma ambiental ecuatoriana debido a que la misma no contempla límites de mercurio para sedimentos marinos y/o dulceacuícolas.

**Palabras clave:** Concentración de mercurio; contaminación; ecosistemas; plomo liberado; metales pesados; sedimentos marinos; agua dulce.

### ABSTRACT

The study of mercury content in marine sediments is presented in nine sampling stations of Estero Huaylá in Puerto Bolívar (Ecuador), by means of spectrophotometry of atomic absorption with flame nebulization and with the generation of hydrides with atomization in a quartz cell. The ecological risk assessment was determined by calculating the pollution factor (fi) and the potential ecological risk index (IREP) at each sampling point. The result obtained, for each metal, was compared with the values of the existing sediment quality guide: CEL (Concentration with limit effect) and CEP (Concentration with probable effect). The results show that the mercury concentration was high in all stations with a minimum of 0.89 and a maximum of 5.79 µg/g, while for the values between 0.04 and 0.09 plomo were obtained µg/g. With respect to toxicological risk, mercury and lead concentration values exceeded the CEL limit value and some mercury values also exceeded the CEP value indicating that mercury more than lead represents a toxicological risk for biota in the sediments of the estuary Huaylá. With respect to the value of the pollution factor, all the points were diagnosed as highly contaminated by mercury, while for the lead, no significant concentrations were detected with the quantification method used. The potential ecological risk index, considering mercury, revealed three highly contaminated sites, five heavily polluted and one moderately polluted. In contrast, for lead, all sampling points are below the allowed limits. The points with the highest concentration of mercury and the highest risk of contamination were those located near the fertilizer and lime distribution companies for shrimp farms and near gas stations. In conclusion, the Huaylá

1. Universidad Técnica de Machala- Ecuador, vgonzalez@utmachala.edu.ec

2. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima, Perú

3. Universidad de Cartagena – Colombia

estuary has high concentrations of mercury in its sediments, probably due to the outflow of water from the gold mining activity in the area that is transferred by the intertidal currents from the Santa Rosa estuary to the Huaylá estuary. The urgent need to establish reference values in the Ecuadorian environmental standard is highlighted because it does not contemplate mercury limits for marine and / or freshwater sediments.

**Key words:** Mercury concentration; pollution; ecosystems; released lead; heavy metals; marine sediments; freshwater.

## I. INTRODUCCIÓN

En los procesos de extracción minera son liberados al ambiente grandes cantidades de metales pesados entre los que se encuentran mercurio y plomo, entre otros que son bioacumulados y biomagnificados a través de las cadenas tróficas impactando los ecosistemas (Olivero-Verbel *et al.*, 2009; Tejeda, 2016).

Los metales considerados más tóxicos y de riesgo para el ambiente son el Cadmio, Mercurio y Plomo (Páez, 1996; González V. *et al.*, 2011). Otros como el Zinc, Manganeso y Cobre, son necesarios para la vida en bajas concentraciones; sin embargo, en altas concentraciones, los organismos pueden sufrir diversos efectos biológicos, incluso letales (Bernot y Brandenburg, 2013). Entre los metales pesados, el mercurio es considerado uno de los que posee mayor toxicidad, por lo que su estudio ha despertado gran interés para la comunidad científica. Este metal puede liberarse al ambiente por fenómenos naturales o por actividades antrópicas, permitiendo su bioacumulación y biomagnificación, afectando la salud humana (Rainbow, 1995; Olivero- y Johnson, 2002). Los sedimentos son

considerados reservorios de metales pesados y posibles fuentes de contaminación por lo que suelen ser usados como indicadores de la salud ambiental en sistemas acuáticos (FDEP, 1994).

El Estero Huaylá, localizado en la Provincia El Oro, Ecuador (Fig. 1), es un ecosistema costero de importancia estratégica debido a los servicios ecosistémicos que presta a la población humana. Sin embargo, sus riberas han sufrido el impacto del aumento de la urbanización y el incremento de la actividad relacionada con el cultivo del camarón, afectando la calidad ambiental y toxicológica del agua y sedimentos, como también la afectación negativa a los manglares y la biodiversidad que estos acogen (Valarezo, 2013; Marín, 2015). En este orden de ideas, ese ecosistema resulta ser un importante laboratorio natural para estudios de contaminación, pues tiene la influencia de diferentes actividades humanas proveniente de la industria, cultivo de banano, camaronicultura y de aguas servidas sin tratamiento adecuado y que son descargadas directamente al estero. Adicionalmente, recibe aguas del estero Santa Rosa, que recoge las aguas residuales de la minería de oro cargadas de metales pesados como mercurio y plomo. Esta zona se encuentra afectada debido al uso no planificado del territorio y la falta de conciencia ambiental de la población, con la consecuente contaminación del agua y deterioro del paisaje (Ayala-Armijos *et al.* 2015).

Este trabajo presenta los resultados de la determinación de la concentración de mercurio y plomo en sedimentos superficiales de nueve estaciones de muestreo de este ecosistema en el estero Huaylá. Esta información permitió estimar el estado de riesgo ambiental que representan estos



Figura 1. Ubicación del Estero Huaylá y los puntos de muestreo.

elementos para la biota bentónica del estero; la cual servirá, además, como punto de partida para establecer estrategias de manejo ambiental que permitan armonizar el desarrollo económico con la conservación de este ecosistema estuarinos.

## II. MATERIALES Y METODOS

### Área de estudio.

El Estero Huaylá, de la Provincia de El Oro, Ecuador (Fig. 1), es un ecosistema costero de importancia estratégica debido a los servicios ecosistémicos que presta a la población humana. Tiene una extensión aproximada de 4,24 Km. El ancho fluctúa entre 50 y 94 m y la profundidad promedio es de 10 m; va decreciendo gradualmente de norte a sur hasta desembocar en el estero Santa Rosa el mismo que forma parte del Archipiélago de Jambelí con una extensión de 260 kilómetros. Este sistema se conecta al Golfo de Guayaquil y por lo tanto tiene la influencia por aguas externas sometidas a procesos oceánicos como los oleajes y agujajes que en las pleamares y bajamares de sicigia afectan la zona intermareal donde se aloja una inigualable biota propia que mantiene el equilibrio dentro de la cadena trófica marina (Soledispa, 2006; Vargas, 2014).

Fueron seleccionadas nueve estaciones de muestreo (puntos A - I, Fig. 1). A lo largo del área de muestreo existen varios asentamientos con una considerable actividad antrópica que se especifica en la tabla 1 que pueden aportar diferentes contaminantes como plomo, amonio, nitrato de amonio y de sodio, urea, fosfato de amonio y polifosfato de amonio, entre otros.

**Tabla 1.** Descripción de los puntos de muestreo

| Estación | Actividad Antropogénica  |
|----------|--|
| A        | Asentamiento humano  |
| B        | Gasolinera - Yach club   |
| C        | Muelle de pescadores - Laboratorio de larvas y distribuidoras de cal |
| D        | Distribuidoras de fertilizantes y cal para camarónicas               |
| E        | Gasolinera de pescadores   |
| F        | Muelle de pescadores   |
| G        | Muelle de pescadores   |
| H        | Muelle de pescadores y Laboratorio de larvas                         |
| I        | Entrada al Estero Huaylá (Mar abierto)                               |

### Muestreo

De cada estación fueron tomadas tres muestras de sedimentos superficiales de 1 Kg cada una con una draga tipo Van Veen, siguiendo la metodología propuesta por (OHIO-EPA (2001)). Las estaciones fueron establecidas a 100 m de la ribera del estero y separadas entre sí por aproximadamente 100 m, En total fueron tomadas 27 muestras. Todas las muestras fueron recogidas el mismo día y una sola fase de marea (bajamar) en el mes de noviembre del año 2015. Las muestras de sedimentos fueron almacenadas en bolsas plásticas y posteriormente conservadas en cavas con hielo, hasta su llegada al laboratorio.

### Análisis de Metales Pesados

Los análisis fueron realizados siguiendo los protocolos establecidos en las normas APHA (2005). Previo al procesamiento, las muestras de sedimento fueron lavadas con una solución de HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (1:1: V:V) deionizada y luego secadas en estufa (50 °C), durante cuatro días para obtener un peso constante. La muestra seca fue triturada y tamizada de la cual se obtuvo una fracción de 0.5 g a la cual se le adicionó 3 ml de HNO<sub>3</sub> supra puro (65%), 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suprapuro (65%), 1 ml de HCl (grado analítico) y se dejó reposar por 24 horas. Posteriormente, las muestras fueron colocadas en tubos de 15 ml (previamente lavados con una solución de HNO<sub>3</sub> 10%) y posteriormente centrifugadas a 2000 rpm durante 30 min. El precipitado fue transferido a un balón volumétrico de 25 ml y diluido con agua deionizada. La medición de los metales pesados fue realizada en un Espectrómetro AA-6300 de la marca Shimadzu con corrección de fondo por el método de lámpara de deuterio. La atomización se llevó a cabo empleando como combustible una mezcla de aire-acetileno. El procedimiento analítico fue controlado mediante análisis rutinario de réplicas y blancos y los resultados de la concentración de metales en sedimentos expresados en µg/g de peso seco.

### Procesamiento y Análisis de los datos

Para la concentración de metales fueron calculados los estadísticos descriptivos (promedio y su respectivo error estándar) y previa comprobación de los supuestos de normalidad y homocedasticidad mediante el test de Levene y Kolmogorov-Smirnov respectivamente, fueron contrastados mediante Análisis de Varianza (ANOVA) de una vía usando como test a posteriori, el test de Tukey. En el caso de no cumplirse los supuestos de normalidad, homocedasticidad fue empleado el análisis de varianza no paramétrico de Kruskal - Wallis, utilizando como post test a posteriori la prueba de Dunn. Para la agrupación de los puntos de muestreo y en función del comportamiento de los metales analizados (Hg y Pb), se construyó un dendograma, utilizando el grado de afinidad entre los puntos, calculado mediante la distancia Euclidiana, a través del método del vecino más cercano. Todos los análisis fueron realizados utilizando los paquetes Statgraphic Centurión XVI y Graph Pad Prism 6.0.

### Cálculo de índices de Riesgo Ecológico

El riesgo toxicológico fue estimado por medio de la comparación con los valores de la Concentración de Efectos Límite (CEL) y la Concentración de Efectos Probables (CEP) sugeridas por MacDonald e Ingersoll (2002). El CEL identifica el valor de metales pesados en sedimentos por debajo del cual es poco probable la ocurrencia de efectos dañinos en animales bentónicos. Por su parte, el CEP se refiere a valores de concentración de los mismos metales pesados por encima de la cual hay riesgos de que aparezcan efectos en estos organismos. Los valores de CEL y CEP para plomo y mercurio, se indican en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Valores de CEL y CEP (MacDonald e Ingersoll, 2002)

| Metales (mg/g) | CEL  | CEP  |
|----------------|------|------|
| Plomo          | 35,8 | 128  |
| Mercurio       | 0,18 | 1,06 |

Adicionalmente fue calculado el factor de contaminación de sedimentos ( $f_i$ ), como el cociente entre la concentración encontrada de cada metal en el sedimento ( $C_i$ ) y el valor de referencia ( $C_b$ ), que es el valor de fondo, y que fue obtenido de la lista de concentraciones de elementos en la corteza terrestre, mostrados en la Tabla 3 (Lide, 2008). Valores de  $f_i < 1$  sugieren que no hay contaminación por ese metal en los sedimentos; si el valor de  $f_i$  se encuentra entre 1 y 3, un nivel moderado de contaminación por dicho metal, mientras que si  $f_i$  se encuentra entre 3 y 6, la contaminación se considera alta y finalmente, si  $f_i$  es mayor de 6, se corresponde con una contaminación muy alta (Hakanson, 1980).

**Tabla 3.** Concentración de metales en la corteza terrestre (Lide, 2008)

| Metales  | $C_b$ (mg/g) |
|----------|--------------|
| Plomo    | 14           |
| Mercurio | 0,085        |

El Índice de Carga de Contaminación ( $ICC$ ) muestra el número de veces que la concentración de un metal pesado excede la concentración de referencia ( $C_b$ ). Si el valor de  $ICC$  es menor que 1, indica que no hay contaminación con el metal, mientras que si el  $ICC$  es mayor que 1, se sugiere que probablemente sí hay contaminación en ese punto (Harikumar *et al.*, 2009; Chandrasekaran *et al.*, 2015). El  $ICC$  se calcula con la siguiente formula:

$$ICC = n\sqrt{\sum f_i}$$

Donde  $n$  es el número de metales analizados.

El Índice de Riesgo Ecológico Potencial ( $IREP$ ) es utilizado para evaluar el nivel de contaminación con metales pesados en muestras de sedimentos de acuerdo con su toxicidad y a la reacción del ambiente frente a la polución. Para determinarlos se calcula primero el Coeficiente del Riesgo Ecológico Potencial ( $CREP$ ) de cada metal, usando los Coeficientes de Toxicidad de Hakanson ( $CTH$ ) que son 40 para el mercurio y 5 para el

plomo (Hakanson, 1980).

El  $CREP$  para cada metal se calcula mediante:

$$CREP_i = CTH \times f_i$$

El  $IREP$  se determina mediante:

$$IREP = \sum CREP_i$$

La Tabla 4 muestra la calidad de los sedimentos de acuerdo a los valores de  $CREP_i$  e  $IREP$ .

**Tabla 4.** Nivel de contaminación de sedimentos

| $CREP_i$  | IREP      | Nivel de Contaminación |
|-----------|-----------|------------------------|
| < 30      | < 50      | Ninguna                |
| 30 - 60   | 50 - 100  | Moderada               |
| 60 - 120  | 100 - 200 | Fuerte                 |
| 120 - 240 | 200 - 400 | Muy Fuerte             |
| > 240     | > 400     | Extremadamente Fuerte  |

### III. RESULTADOS

#### Concentraciones de metales pesados en sedimentos.

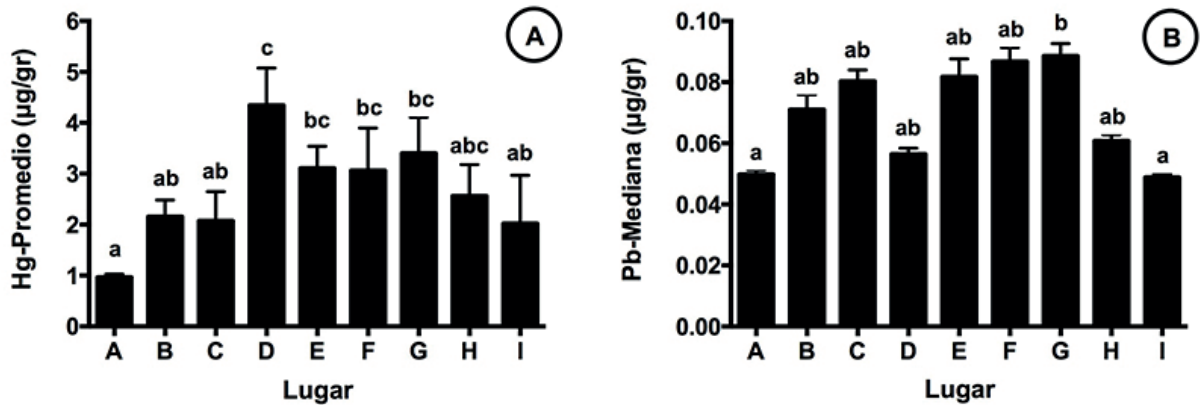
Las concentraciones de mercurio y plomo se indican en la Tabla 5. Las concentraciones más bajas de mercurio se presentaron en la muestra A ( $0,964 \pm 0,064 \mu\text{g/g}$ ), mientras que las más altas se encontraron en la muestra D ( $4,345 \pm 1,268 \mu\text{g/g}$ ). Las concentraciones de plomo resultaron más bajas, oscilando entre  $0,048 \pm 0,005 \mu\text{g/g}$  en la muestra A y  $0,090 \pm 0,003 \mu\text{g/g}$  en la muestra G.

#### Análisis de varianza para la concentración de metales.

El análisis de varianza para establecer diferencias en las concentraciones de Hg entre los 9 puntos de muestreo ( $P < 0.05$ ) indicó que la mayor concentración de este metal se encontró en el punto D, en comparación a los de los puntos A, B, C e I y el menor promedio ( $0.96 \pm 0.04 \mu\text{g/g}$ ) en el punto A (Tabla 5, Fig. 2A).

**Tabla 5.** Promedio ( $\bar{X}$ ), desviación estándar (SD), mínimo (Min) y máximo (Max) de la concentración de Hg y Pb en cada estaciones

|   | Hg (mg/g) |       |       |       | Pb (mg/g) |       |       |       |
|---|-----------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|
|   | $\bar{X}$ | SD    | Min   | Max   | $\bar{X}$ | SD    | Min   | Max   |
| A | 0,964     | 0,064 | 0,891 | 1,013 | 0,048     | 0,005 | 0,042 | 0,051 |
| B | 2,157     | 0,326 | 1,853 | 2,502 | 0,072     | 0,003 | 0,070 | 0,076 |
| C | 2,075     | 0,574 | 1,570 | 2,699 | 0,081     | 0,002 | 0,079 | 0,084 |
| D | 4,345     | 1,268 | 3,398 | 5,786 | 0,056     | 0,003 | 0,053 | 0,058 |
| E | 3,107     | 0,433 | 2,672 | 3,539 | 0,083     | 0,004 | 0,081 | 0,088 |
| F | 3,062     | 0,834 | 2,364 | 3,985 | 0,087     | 0,004 | 0,084 | 0,091 |
| G | 3,399     | 0,712 | 2,598 | 3,960 | 0,090     | 0,003 | 0,088 | 0,093 |
| H | 2,560     | 0,621 | 1,877 | 3,089 | 0,061     | 0,002 | 0,059 | 0,063 |
| I | 2,558     | 0,253 | 2,379 | 2,737 | 0,046     | 0,004 | 0,044 | 0,049 |



**Figura 2.** Comparación del promedio para Hg mediante Anova (A) y de la mediana para Pb, usando Kruskal Wallis (B) para los puntos de muestreo en el estero Huaylá. Letras diferentes entre cada columna, indican diferencias estadísticamente significativas con P-Valor < 0.05

Para el caso del Pb, se constató que los puntos donde se presentaron las menores concentraciones fueron A ( $0.05 \pm 0.003 \mu\text{g/g}$ ) e I ( $0.05 \pm 0.002 \mu\text{g/g}$ ), siendo estos valores significativamente diferentes ( $P < 0.05$ ) del encontrado en el punto G (Fig. 2B), donde se presentó el mayor promedio ( $0.09 \pm 0.01 \mu\text{g/g}$ ) (Tabla 5).

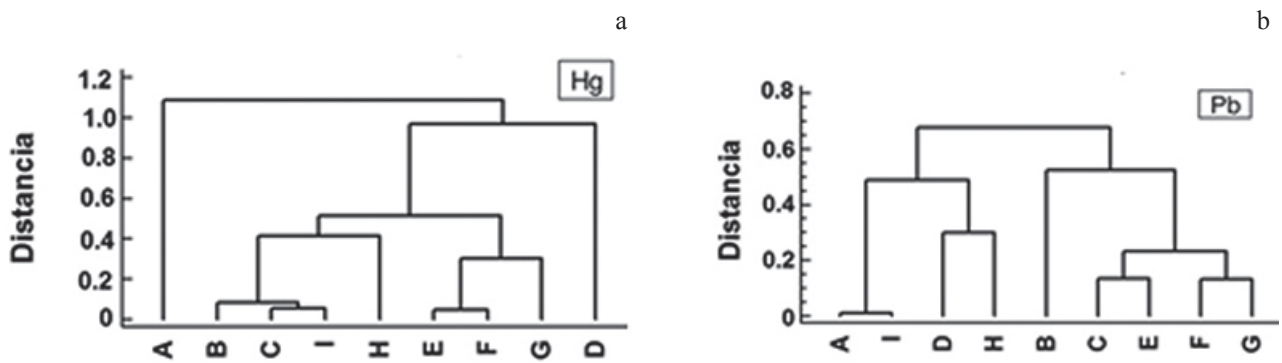
**Análisis de agrupación.**

El análisis de agrupación de acuerdo al grado de afinidad entre los puntos de muestreo calculado mediante distancia Euclidiana (método del vecino más cercano), permitió identificar para el caso del Hg, a una distancia igual a 0.6, la conformación de tres grupos de puntos (Fig. 3a), el primero conformado por el punto A, caracterizado por presentar el menor valor promedio de Hg; mientras que el grupo conformado por el punto D, presentó la mayor concentración de Hg, obteniéndose valores intermedios para este contaminante en el resto de puntos.

El mismo análisis efectuado para el Pb, permitió identificar dos grupos, el primero conformado por los puntos A, D, H e I, en los que se presentaron los valores más bajos de este metal, ocurriendo lo contrario en el segundo grupo, conformado por los puntos B, C, E, F y G (Fig. 5b).

**Índices de riesgo toxicológico**

En la figura 4 se representa en colores la clasificación de los sedimentos de acuerdo a los valores de CEL y CEP. Las celdas en verde indican concentraciones por debajo del CEL, celdas en naranja, concentraciones entre CEL y CEP, y las celdas en rojo, concentraciones por encima del CEP. Comparando los valores de metales en la totalidad de las muestras de sedimentos con los valores de CEL y CEP de la tabla 2, se evidencia que todas sobrepasan el valor de CEL para el mercurio, y sólo la muestra en el punto A no sobrepasó el valor de CEP. Por otro lado, todas las concentraciones de plomo estuvieron por debajo



**Figura 3.** Dendrograma para la agrupación de los puntos de muestreo, a partir de los valores de Hg (a) y Pb (b). Letras indican los puntos de muestreo en el estero Huaylá

|           |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <b>Hg</b> |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|           | <b>A</b> | <b>B</b> | <b>C</b> | <b>D</b> | <b>E</b> | <b>F</b> | <b>G</b> | <b>H</b> | <b>I</b> |
| <b>Pb</b> |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

**Figura 4.** Calidad de los sedimentos del estero de Huaylá con respecto a los valores de CEL y CEP

de la concentración de efecto limite CEL y debajo de la concentración de efectos probable CEP, sugiriendo que este metal no representa para el momento en que fueron colectadas las muestras un riesgo toxicológico para la biota que habita en los sedimentos del estero Huaylá.

La tabla 6 muestra los valores calculados de  $f_i$ , ICC, CREP<sub>i</sub>, y IREP para cada muestra. Estos valores permiten clasificar los sedimentos como no contaminados (color verde) o con alta contaminación (color rojo). Para este caso, no hubo valores intermedios.

**Tabla 6.** Índices de riesgo ecológico para sedimentos del estero de Huaylá. Los colores a la izquierda de cada valor identifican sedimentos no contaminados (verde) o con alta contaminación (rojo).

| Sitio de muestreo | $f_i$ |      | ICC  | CREP <sub>i</sub> |      | IREP     |
|-------------------|-------|------|------|-------------------|------|----------|
|                   | Hg    | Pb   |      | Hg                | Pb   |          |
| A                 | 11,34 | 0,00 | 0,20 | 453,57            | 0,02 | 453,59   |
| B                 | 25,38 | 0,01 | 0,36 | 1.015,18          | 0,03 | 1.015,21 |
| C                 | 24,41 | 0,01 | 0,38 | 976,53            | 0,03 | 976,56   |
| D                 | 51,12 | 0,00 | 0,45 | 2.044,77          | 0,02 | 2.044,79 |
| E                 | 36,55 | 0,01 | 0,47 | 1.462,04          | 0,03 | 1.462,07 |
| F                 | 36,03 | 0,01 | 0,47 | 1.441,04          | 0,03 | 1.441,07 |
| G                 | 39,99 | 0,01 | 0,51 | 1.599,59          | 0,03 | 1.599,62 |
| H                 | 30,12 | 0,00 | 0,36 | 1.204,83          | 0,02 | 1.204,85 |
| I                 | 30,09 | 0,00 | 0,32 | 1.203,67          | 0,02 | 1.203,69 |

Para el mercurio valores de  $f_i$  fueron mayores a 6 en todos los puntos, mientras que para el plomo, los valores de  $f_i$  fueron menores a 1. Al combinar los valores de  $f_i$  de los dos metales, se obtiene un valor de ICC menor que 1 para todos los puntos de muestreo.

Con respecto al Coeficiente de Riesgo Ecológico Potencial (CREP<sub>i</sub>), todas las muestras presentaron valores mayores a 240 para el mercurio, y menores a 30 para el plomo. En conjunto los dos metales resultaron en un valor de IREP mayor a 400 en todos los puntos.

#### IV. DISCUSIÓN

Los valores de concentración de mercurio en todas las muestras de sedimentos del estero Huaylá (Entre 0,89 y 5,79 µg/g), estuvieron por encima de la concentración de efecto probable (PEL) (1,06 µg/g), con excepción de la muestra A, situada cerca del asentamiento urbano. Algunas muestras como la D, superó el valor límite hasta por cuatro veces. Este resultado sugiere un notable efecto de contaminación antrópica en los ecosistemas del estero posiblemente proveniente de las zonas de minería de oro. De hecho, en todos los puntos se encontraron valores de  $f_i$  y CREP<sub>i</sub> indicativo de que los sedimentos presentan alta contaminación con mercurio.

Senior y Valarezo (2015) reportaron para el Estero de Santa Rosa concentraciones de Hg entre 367,5 y 8755 mg/kg (promedio de 1471,05 mg/kg) y valores de plomo con concentraciones entre 11,33 y 28,55 mg/kg (promedio 18,66

mg/kg), que son considerablemente mayores a las reportadas en el presente estudio para el Estero Huaylá y concluyeron que existe una extrema contaminación por estos metales teniendo como referencia el valor de 0.010 mg/kg que indica el *Canadian interim sediment quality guidelines* (ISQGs) (CCME,1999) y 5 mg/kg de Pb (Sadiq, 1992),

La norma ecuatoriana plasmada en el ACUERDO MINISTERIAL No. 028 Edición Especial N° 270 - Registro Oficial - Viernes 13 de febrero de 2015, establece que los valores máximos permisibles de mercurio en agua destinada a consumo humano y doméstico es de 0,006 mg/l; de 0,0001 mg/l para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, marinas y de estuarios y de 0,1 mg/Kg para suelos, pero no contempla ninguna disposición para sedimentos marinos lo que obliga a emplear normas de otras localidades para establecer comparaciones.

Dado que en el Estero Huaylá no existen aportes de ríos que puedan arrastrar trazas de mercurio originada por actividad minera es posible que los niveles encontrados provengan del aporte proveniente de la comunicación con el Estero de Santa Rosa en el que las concentraciones de mercurio son considerablemente superiores y que si pueden ser atribuidas a las descargas de los ríos afectados por la actividad minera para explotación de oro que emplea precisamente el mercurio en ese proceso mientras que el plomo provendría probablemente por vertido de gasolina en los puntos de abastecimiento de ese combustible en el estero.

El mercurio es uno de los metales pesados más peligrosos para la salud de los seres vivos ya que, incluso en bajas concentraciones, es extremadamente tóxico y es acumulado por los organismos que lo absorben ejerciendo efectos cancerígenos y daños mutágenicos (Mitchellmore y Chipman 1998; Bolognesi y Hayashi, 2011). Además, ejerce efectos neurotóxicos, como déficit en el desarrollo neurológico y neuroconductual (Ozuah, 2001; Wastensson *et al.*, 2008; García *et al.*, 2005), disminución de la memoria visual, atención y velocidad en las respuestas visual, auditiva y psicomotora (Counter *et al.*, 2002, Ellingsen *et al.*, 2001; Wastensson *et al.*, 2008), pérdida de la capacidad para distinguir colores (Cavalleri y Gobba, 1998), y otros efectos como inflamaciones severas de la piel (Zimmer *et al.*, 1997; Boyd *et al.*, 2000), entre otros. Por su parte, el plomo se acumula en la sangre y afecta múltiples sistemas del cuerpo humano, como cerebro, hígado, riñón, dientes y huesos, y en mujeres embarazadas, el plomo liberado desde los huesos a la sangre compromete el desarrollo del feto (Burgen y Pose, 2010).

Estudios sobre concentración de mercurio en los peces *Diapterus peruvianus* y *Sardinops sagax* capturados en el Estero Huaylá indican que superan en siete veces los límites máximos permisibles establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos -EPA- (Ortega, 2015), mientras que los valores promedios de mercurio (mg/kg) en los moluscos bivalvos *Anadara similis* y *A. tuberculosa* recolectados a 2 km de la desembocadura del Estero Huaylá fueron de 364,38 ± 91,39 y 618,7 ± 355,32, respectivamente (Tobar *et al.*, 2017) lo cual representa niveles asombrosamente altos, sobre todo teniendo en cuenta que esos moluscos son un producto de la pesca

artesanal de mucha demanda y que se consume con mucha frecuencia en el sector, lo que genera alarma por el elevado riesgo que representa esta situación para la población que consume estos peces y mariscos.

Con relación al Pb en el estero Huaylá, las concentraciones más elevadas fueron detectadas en los puntos B, C, E, F, G y los valores más bajos se presentaron en el grupo de los puntos A, D, H e I. No obstante, éstas oscilaron entre 0,04 y 0,09 mg /kg encontrándose por debajo del máximo permisible establecido en por la lo que explica por qué los valores de  $f_i$  y  $CREP_i$  con relación al plomo fueron bajos indicando que este metal no reviste actualmente un preocupación ambiental.

## V. CONCLUSIONES

La determinación de mercurio y plomo en los sedimentos superficiales del estero Huaylá de la parroquia de Puerto Bolívar (Ecuador) y el subsecuente análisis efectuado mediante el uso de indicadores de riesgo ambiental y toxicológico dejan en evidencia que este estero se encuentra poco afectado por plomo pero fuertemente contaminado por mercurio por lo que es necesario establecer medidas urgentes para remediar la situación y recuperar el ecosistema sobre todo teniendo en cuenta el alto riesgo que representan los niveles de mercurio para la población humana en el sector. Además, este trabajo revela la urgente necesidad de establecer para el Ecuador normas para el control de metales pesados en sedimentos marinos y dulceacuicolas.

## VI. BIBLIOGRAFÍA

1. APHA (2005) Standard methods for the examination of water and waste water, 21st edn. American Public Health Association, Washington, DC.
2. Ayala-Armijos H., Pérez-Rodríguez J., Quezada-Abad C., Silva-Ochoa A., Cortéz-Suarez L. 2015. Cuantificación de metales pesados (Hg, As, Pb y Cr) en organismos acuáticos: cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*). *Revista Ciencia UNEMI*, 8(16): 54-50.
3. Bernot, R., & Brandenburg, M. (2013). Freshwater snail vital rates affected by non-lethal concentrations of silver nanoparticles. *Hydrobiologia*, Pág. 25.
4. Bolognesi, C., & Hayashi, M. (2011). Micronucleus assay in aquatic animals. *Mutagenesis*, 26(1), 205-213.
5. Boyd AS, Seger D, Vannucci S, Langley M, Abraham JL, King LE Jr. 2000. Mercury exposure and cutaneous disease. *J. Am. Acad. Dermatol.* 43(1 Pt 1):81-90.
6. Burger M, Posé D. 2010. Plomo salud y ambiente. Experiencia en Uruguay. OPS/OMS. Canadian Environmental Quality Guidelines. (2013). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Council of Ministers of the Environment, Pág. 4.
7. Cavalleri A, Gobba F. 1998. Reversible color vision loss in occupationally exposure to metallic mercury. *Environ. Res. Section A.* 77:173-177.
8. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Mercury. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
9. Chandrasekaran, A., Ravisankar, R., Harikrishnan, N., Satapathy, K., Prasad, M., Kanagasabapathy, K. 2015. Multivariate statistical analysis of heavy metal concentration in soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu, India— *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 137: 589–600.
10. Counter SA, Buchanan LH, Ortega F, Laurell G. 2002. Elevated blood mercury and neuro-otological observations in children of the Ecuadorian gold mines. *J. Toxicol. Environ. Health A.* 65(2):149-163.
11. Ellingsen DG, Bast-Pettersen R, Efskind J, y Thomassen Y. 2001. Neuropsychological effects of low mercury vapor exposure in chloralkali workers. *Neuro Toxicology.* 22(2):249-258.
12. FDEP. (1994). Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. *Florida Department Environmental Protection*, Págs. 76-78.
13. García, J. O., Tortajada, J. F., Conesa, A. C., & Castell, J. G. (2005). Neurotóxicos medioambientales (y II). Metales: efectos adversos en el sistema nervioso fetal y posnatal. *Acta Pediatr Esp*, 63, 182-192.
14. González-Carrasco, V., Velasquez-Lopez, P. C., Olivero-Verbel, J., & Pájaro-Castro, N. (2011). Air mercury contamination in the gold mining town of Portovelo, Ecuador. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 87(3), 250.
15. Hakanson, L. 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975–1001.
16. Harikumar, P., Nasir, U., Mujeeb Rahman, M. 2009. Distribution of heavy metals in the core sediments of a tropical wetland system. *Int J Environ Sci Technol.* 6: 225–232.
17. Lide, D. (2008). Geophysics, Astronomy and Acoustics: Abundance of Elements in the Earth's Crust and in the Sea. En W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd Edition (págs. 14-18). Boca Raton, FL: CRC Press
18. MacDonald, D., Ingersoll, C., Berger, T. 2002. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2000. 39: 20-31.
19. Marín Alfonso, 2015, Evaluación fisicoquímica de los sedimentos en tres localidades de la zona costera de la Provincia de El Oro, Universidad Técnica de Machala, El Oro.
20. Mitchelmore, C. L., & Chipman, J. K. (1998). DNA strand breakage in aquatic organisms and the potential value of the comet assay in environmental monitoring.

- Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 399(2), 135-147.
21. Norma Ecuatoriana (2015), plasmada en el ACUERDO MINISTERIAL No. 028 Edición Especial N° 270 - Registro Oficial - Viernes 13 de febrero de 2015
  22. OHIO-Environmental Protection Agency (OHIO-EPA), Lazarus Government Center. 2001. Sediment sampling guide and methodologies. 2<sup>nd</sup> Edition. 36p.
  23. Olivero Jesús, Jhonson Boris, (2002). El lado Gris de la Minería del Oro: Contaminación con Mercurio en el norte de Colombia. Universidad. Universidad de Cartagena. Grupo de Química Ambiental y Computacional
  24. Olivero-Verbel, J., Caballero-Gallardo, K., Torres-Fuentes, N. 2009. Assessment of mercury in muscle of fish from Cartagena Bay, a tropical estuary at the north of Colombia. *Int. J. Environ. Health Res.* 19(5):343-355.
  25. Ortega Pereira, C. L. (2015). Cuantificación de las concentraciones de metales pesados (Hg, Cu, Ni, Zn, Cd, Pb y Mn) por espectrofotometría de absorción atómica en peces del estero Huaylá (*Diapterus peruvianus* *Sardinops sagax*), Puerto Bolívar, cantón Machala, provincia de El Oro, 2014 (Bachelor's thesis, Machala: Universidad Técnica de Machala), 63 pp.
  26. Ozuah, P.O. 2001. Folk use of elemental mercury: a potential hazard for children *J. Natl. Med. Assoc.* 93(9):320-322.
  27. Páez, J. C. (1996). *Introducción a la evaluación del impacto ambiental*. Comisión Asesora Ambiental de la Presidencia de la República del Ecuador.
  28. Rainbow, P. (1995). Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, Págs. 183-192.
  29. Sadiq, M. (1992). *Toxic metal chemistry in Marine Environments* Marcel Dekker, New York, p 390.
  30. Senior W, Valarezo C, Sánchez O, Jácome N, Tobar-Ordoñez J. A, Collaguazo-Yaguachi A. F, Hernández D, Rodríguez G, Benítez A, Fermín I, De La Cruz R. Márquez A. (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.
  31. Soledispa, B. (2006). Estudio de las características sedimentológicas del estero Santa Rosa en la Provincia de El Oro, Ecuador. *ACTA OCEANOGRÁFICA DEL PACÍFICO*, 13 (1): 211-226.
  32. Tejada B. Lesly, Jesús Olivero, Perfil toxicológico de los sedimentos del Río Magdalena usando como modelo biológico *Caenorhabditis elegans*, 2016
  33. Tobar, J., Ramírez-Muñoz, M., Fermín, I., & Senior, W. (2017). Concentración de Metales Pesados en Bivalvos *Anadara tuberculosa* y *A. similis* del Estero Huaylá, Provincia de El Oro, Ecuador. *Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas*, 51(2), 97-116.
  34. Valarezo Cesar, Términos de referencia para la elaboración del ESIA, plan de manejo ambiental, plan de recuperación y plan de monitoreo del ecosistema de manglar del estero Huaylá de la Parroquia Puerto Bolívar, Cantón Machala, Provincia de El Oro UTMACH-2013.
  35. Vargas Montenegro, M. F. (2014). Propuesta de manejo del riesgo local del Perfil Costero del Cantón Salinas–Provincia de Santa Elena, en las zonas afectadas por el impacto de oleajes y marejadas (Tesis de Maestría, Universidad de Guayaquil, pp:127.
  36. Wastensson, G., Lamoureux, D., Sallsten, G., Beuter, A., and Barregard, L. (2008). Quantitative assessment of neuromotor function in workers with current low exposure to mercury vapour. *Neurotoxicology* 29:596-604.
  37. Zimmer, J, Grange F, Straub P, Haegy JM, Guillaume JC. 1997. Mercury erythema after accidental exposure to mercury vapor. *Ann. Med. Interne (Paris)*. 148(4):317-320.