

Variaciones de los niveles de mercurio y zinc en agua y sedimentos de la subcuenca del río Carrizal, Manabí

Aveiga Ortiz Ana María^{1,2}, Noles Patricio¹, Loureiro Julio¹, Peñarrieta Fabian¹, Banchón Carlos³, Alcántara Francisco²

¹Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí, ESPAM-MFL, Ingeniería Ambiental, Calceta

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, Lima-Perú

³Universidad Agraria del Ecuador, Facultad de Ciencias Agrarias, Ingeniería Ambiental, Guayaquil
anitaaveigao@hotmail.com

Abstract—excessive concentrations of mercury and zinc in natural sources are a risk to human health and to the development of adequate aquatic life. In the present study, the concentrations of Hg and Zn in samples of water and sediment from the Carrizal River (Cantón Bolívar, Manabí) were determined in two periods (August and October). In addition, 5 sampling points were characterized at La Esperanza reservoir, 7 at Carrizal river micro-basin, and 9 at the river sub-basin, covering an area of 51 km. The concentrations of Hg and Zn in the sediments were significantly higher than the concentrations obtained in the water. The contents of Hg in water and sediments of Carrizal River exceeded the safety limits established by national and international regulations; while the Zn concentrations obtained are considered to be a risk for aquatic life.

Index Terms—bioaccumulation, adsorption, environmental pollution, heavy metals

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por metales pesados, ocasionada por vía antrópica y natural está afectando drásticamente la seguridad alimentaria y salud pública (EFSA, 2005-2015). Para Londoño-Franco et al. (2016), metales pesados en el ambiente y en los alimentos, desencadena intoxicaciones, causando daños irreparables en la salud humana y animal. Elevadas concentraciones de metales pesados alteran los procesos bioquímicos y fisiológicos en seres vivos, ocasionando diversas patologías de impacto sobre ecosistemas acuáticos (Thomann, 1982). Según Simpson y Batley (2007) y Simpson y Spadaro (2016), los metales pesados precipitan rápidamente al ingresar a los cuerpos de agua, y se unen covalentemente a materia orgánica de sedimentos, en detrimento de su posterior desorción. De acuerdo a Guo et al. (2015), los metales pesados se derivan de una variedad de fuentes, incluida la meteorización natural de rocas y sedimentos, la deposición atmosférica, la erosión del suelo y diversas actividades antropogénicas, y son transportados y depositados en sedimentos de forma temporal o permanente. Además, Abdel-Moati y AA, (1996) y Megahan (1999) señalan que la contaminación por estos elementos ocurre

cuando se aplican a suelos mediante pesticidas o derrame de ciertos aceites lubricantes. Es de gran relevancia el estudio de metales pesados no solo en muestras de agua de los cuerpos superficiales, sino también en sedimentos. Esto es debido a la afinidad química que ciertos metales pesados presentan frente a carbonatos, sulfatos, fosfatos de sedimentos y sólidos suspendidos. Por esta razón, el presente estudio se enfoca en la distribución de mercurio y zinc en la subcuenca del río Carrizal.

Se han presentado casos críticos en Japón, como la contaminación por cadmio en el río Jintsu (Friberg *et al.*, 1971) y por metilmercurio en la bahía de Minamata (Berglund, 1971). En España, Blanco *et al.*, (1998), se determinó que el 56% de las muestras en ríos de Salamanca, superaron las concentraciones máximas admisibles de cadmio, y el 28% de plomo, adicionalmente presentaron niveles tolerables de zinc y arsénico. Por otra parte, en la frontera México-Guatemala, en las cuencas de los ríos Xelajú y Bacantón y en las subcuencas de los ríos Allende, Buenos Aires, Molino y Carrizal, Bello-Mendoza et al, (2015) detectaron un incremento de la concentración de Hg tanto en las aguas como en los sedimentos, y valores mínimos de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn que no superaron los límites máximos permisibles en la norma mexicana; sin embargo, en algunos casos rebasaron los valores de referencias señalados en la norma canadiense y en los Estados Unidos. Así mismo, en Costa Rica, Herrera et al., (2013) hallaron elevadas concentraciones de Cd, Ag, Se, Sn, Ni, Cr, Cu, B, Zn, Hg, Ba, Pb, Mn, As y Al en los sedimentos superficiales del sector medio del río Pirro (Heredia). En Perú, Sotero-Solís y Alva-Astudillo (2013) determinaron concentraciones de plomo y mercurio en el agua y suelo de la cuenca del río Nanay, que superaron normativas ambientales; del mismo modo, el contenido de mercurio en los sedimentos. También Bertolotti y Noé (2018) afirman que el agua de río en las localidades Catac, Taricá y Palmira de la ciudad de Huaraz, representa para las personas, un medio potencial de contaminación con metales pesados (Pb, Hg y Cd). En Colombia, Sánchez (2014) concluyó que existe alta concentración de los metales pesados (plomo, cromo, cadmio y mercurio) en el río Cauca, en la zona urbana de la ciudad de

Cali. Y en Ecuador, estudios en el Río Santiago revelaron valores de aluminio, cobre, hierro, manganeso y plomo que superan los límites máximos permisibles descritos en la Norma TULSMA para agua dulce (Correa et al., 2016); además, de los niveles de cobre, cromo, hierro, manganeso y zinc en sedimentos.

En Manabí, en la subcuenca del río Carrizal, de acuerdo a Coello y otros (2009) las malas prácticas agrícolas son la principal fuente de contaminación. Por lo que Zambrano (2012), establece que los principales problemas ambientales identificados y sentidos en las comunidades de Balsa En Medio (zona alta), Severino (zona media) y Julián (zona baja), son las variaciones climáticas, los deslaves, la deforestación y la quema de pastizales, el mal uso de productos agroquímicos que contaminan las vertientes, acuíferos y cuerpos receptores. Por tanto, los metales pesados aportados al río Carrizal son un riesgo y peligro para la salud de los habitantes de la zona y la vida acuática. En función de lo antes planteado, el objetivo de la presente es la cuantificación de los niveles de mercurio y zinc en agua y sedimento de la subcuenca del río Carrizal, Cantón Bolívar, Provincia de Manabí, República del Ecuador.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se realizó en la cuenca hidrográfica del río Carrizal, comprendida entre las coordenadas 1°4'15" S, 79°52'12" W, con un área de aproximadamente 1.390 Km², la cual se ubica en la provincia Manabí y limita al norte con las cuencas del Río Briceño y Río Jama, al sur con las cuencas del Río Portoviejo y Río Guayas, al este con el Océano Pacífico y la cuenca del Estero Pajonal y, al oeste con la cuenca del Río Guayas (MAE y PACC, 2009). De acuerdo a las características hidrológicas, geológicas, climatológicas, actividades antropogénicas y de uso del suelo; y, criterios de identificación, accesibilidad y representatividad del objeto de estudio, se establecieron 21 estaciones de monitoreo a lo largo de la subcuenca del río Carrizal, distribuidas de la siguiente manera: 7 estaciones en la microcuenca (17 km de extensión), 5 estaciones en el embalse La Esperanza (8 km de extensión) y 9 estaciones distribuidas en 26 km en la subcuenca del Río Carrizal, con lo cual se cubrió una extensión total de aproximadamente 51 km.

Adicionalmente se incluyó una estación de control (La Azucena) ubicada en la naciente del río que sirvió de referencia con respecto a las variables evaluadas (Figura 1). Las zonas de monitoreo fueron:

- Zona de referencia: La Azucena – ubicada en la naciente del río.
- Zona 1 (Microcuenca): Severino, Balsa en Medio, Tigre Adentro, Río Chico, Puente Carrizal, El Frutal.
- Zona 2 (Embalse La Esperanza): Carrizal, Bejuco, Dos Bocas, Membrillo, Emb. La Esperanza
- Zona 3 (Subcuenca): Quiroga, La Esperanza, Barranco Colorado, Sarampión, Mata Palo, Los Almendros, San Bartolo, La Karina, Limón.

De acuerdo al régimen unimodal de distribución de las precipitaciones de la zona en estudio, los muestreos se realizaron dos veces al año, durante los meses de agosto y octubre, correspondientes a un periodo de caudal medio y al caudal de estiaje, respectivamente (Ministerio de Agricultura y Pesca Alimentación y Medio Ambiente, 2016).

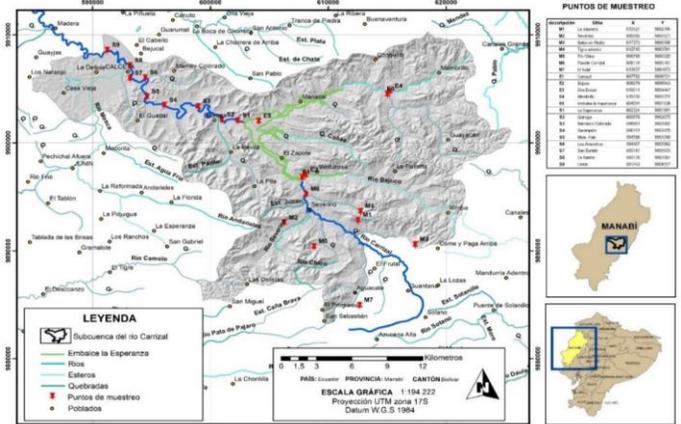


Fig. 1. Croquis de la cuenca hidrográfica del río Carrizal en la República del Ecuador.

A. Muestras de aguas y sedimentos

Se tomó una muestra superficial lo más cercano al centro del cuerpo de agua y en contra de la corriente al flujo del recurso hídrico; estas muestras fueron colectadas con una botella muestreadora de fondo horizontal (Autoridad Nacional del Agua de Perú, 2016). Para el análisis de metales pesados, las muestras fueron acidificadas con HNO₃ al 0,1 N con pH de 3,0 a 4,0 y refrigeradas a 4,0° C para su conservación desde el momento de la recolección (Murgueito *et al.*, 2015).

Para la recolección de las muestras de sedimentos, en cada estación de muestreo se tomó aproximadamente un kilogramo de sedimento superficial a la profundidad de 25 - 50 cm, colectados desde la orilla del río, con la ayuda de un barreno (Instituto Geológico y Minero de España, 2011) y colocadas en bolsas plásticas con cierre hermético, conservadas a una temperatura de 4,0°C. En el embalse La Esperanza, la recolección se realizó a una profundidad de 7 a 33 m siguiendo los criterios de Peña *et al.* (2012), con el apoyo de una draga tipo Van Veen de acero inoxidable, lanzada desde una barca.

La determinación de los metales pesados mercurio y zinc, tanto en agua como en sedimentos se efectuaron de acuerdo con los lineamientos del Estándar Methods Edición 2015, donde se aplicaron los métodos APHA AWWA WEF 3112-B para mercurio y APHA AWWA WEF 3111-B-C para zinc.

B. Análisis estadísticos

Se utilizó el diseño experimental de bloques al azar, con arreglo factorial, donde los factores correspondieron a las zonas de muestreo (microcuenca, embalse y subcuenca) y las épocas (agosto y octubre), mientras que las repeticiones estuvieron representadas por las estaciones de muestreo. Previo al análisis de varianza (ANOVA), los valores de las características cuantificadas relacionadas a mercurio y zinc, tanto en agua como en sedimentos fueron examinados por las pruebas de

normalidad de Wilk-Shapiro y la de homogeneidad de varianza de Bartlett por el programa ASSISTAT Versión 7.7 (2016) (Silva y Azevedo, 2016). Hubo necesidad de transformar los datos en raíz cuadrada de (X+1) –por ser una variable discreta continua– para satisfacer los supuestos del ANOVA.

III. RESULTADOS

La Figura 2 presenta las concentraciones de mercurio en la microcuenca, subcuenca y embalse, tanto de agua como de sedimento, en dos épocas de muestreo.

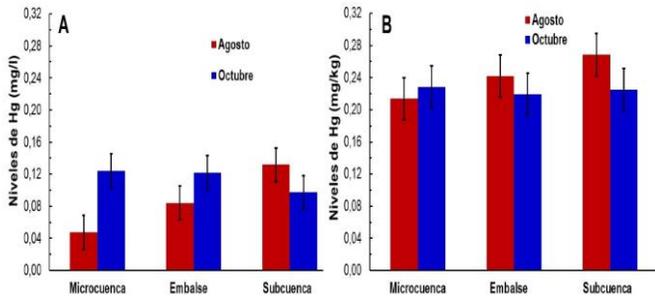


Fig. 2. Concentraciones de mercurio en agua (A) y en sedimentos (B) en dos épocas de muestreo en la cuenca del río Carrizal (barras de error representan el valor crítico de Tukey al 5%).

La Figura 3 presenta las concentraciones de zinc en la microcuenca, subcuenca y embalse, tanto de agua como de sedimento, en dos épocas de muestreo. Se evidencia que entre las zonas muestreadas durante el mes de octubre los valores del metal pesado a nivel de la subcuenca y del embalse fueron similares estadísticamente y ambos inferiores a los valores de zinc en la microcuenca. Durante el mes de agosto, no se detectaron diferencias significativas entre las concentraciones promedios de zinc en el agua proveniente de los tres lugares muestreados.

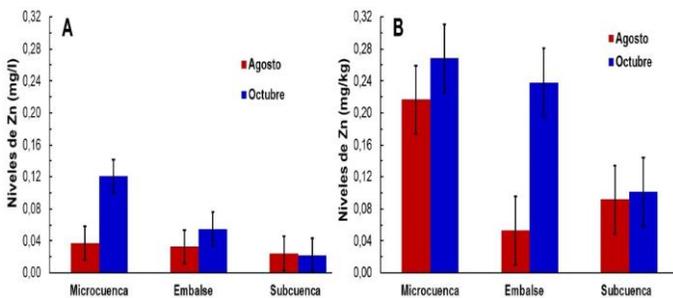


Fig. 3. Concentraciones de zinc en agua (A) y en sedimentos (B) en dos épocas de muestreo en la cuenca del río Carrizal (barras de error representan el valor crítico de Tukey al 5%).

En la Tabla 1, se resume el análisis de varianza. Se evidencia que en efecto, sí existe una diferencia significativa entre las concentraciones de mercurio y zinc, tanto en agua como en sedimentos, en las diferentes zonas de muestreo, en las dos épocas consideradas. Las concentraciones de mercurio y el zinc en agua y sedimentos a nivel de las zonas muestreadas –microcuenca, embalse y subcuenca– están señalados en la Tabla 2, donde también se indican los valores referenciales para contenido de mercurio y zinc en agua fresca por las normas Canadiense, Europea y Ecuatoriana; mientras que para los

sedimentos, solo se dispone como referencia la norma Canadiense.

En la Tabla 3, se muestra las relaciones significativas identificadas a través del análisis de correlación de Pearson entre las propiedades del agua y de los sedimentos con los tenores de mercurio y zinc. En el caso del mercurio en el agua, se constataron correlaciones positivas y significativas con el potencial REDOX y con los sólidos suspendidos. Por su parte, las concentraciones de zinc en el agua estuvieron correlacionados significativamente y de forma positiva con la conductividad eléctrica y con los niveles de sólidos totales en el agua, la cual resultó ser la correlación de mayor valor entre las variables evaluadas.

En relación a los niveles de mercurio en los sedimentos, se encontró una relación inversa y significativa con los niveles de pH en el agua, que se manifiesta como una reducción en los tenores de mercurio en los sedimentos a medida que se incrementa el pH del agua y viceversa. En lo que respecta a las concentraciones de zinc en los sedimentos, se encontraron correlaciones positivas y significativas con las variables pH, sólidos totales y alcalinidad, mientras que la variable sulfato tiene una relación significativa e inversa con las concentraciones de zinc.

TABLA III
CORRELACIONES DE PEARSON SIGNIFICATIVAS ENTRE LAS VARIABLES FÍSICOQUÍMICAS DEL AGUA Y LOS TENORES DE MERCURIO Y ZINC EN AGUA Y SEDIMENTOS.

| Variables involucradas | Nivel de significancia |
|--|------------------------|
| Mercurio en agua vs. potencial REDOX | 0,37 * |
| Mercurio en agua vs. solidos suspendidos | 0,33 * |
| Zinc en agua vs. conductividad eléctrica | 0,38 * |
| Zinc en agua vs. sólidos totales | 0,52 ** |
| Mercurio en sedimentos vs. pH agua | - 0,33 * |
| Zinc en sedimentos vs. pH agua | 0,32 * |
| Zinc en sedimentos vs. solidos totales | 0,37 * |
| Zinc en sedimentos vs. sulfatos | - 0,36 * |
| Zinc en sedimentos vs. alcalinidad | 0,31 * |

IV. DISCUSIÓN

Los niveles de mercurio determinados en los sedimentos duplicaron o triplicaron las concentraciones obtenidas en el agua, evidenciado su capacidad de acumulación a la fase sólida mediante mecanismos de adsorción, formación de enlaces covalentes con carbonatos, sulfatos, fosfatos o mediante formación de hidróxidos. El contenido de metales asociado a los sedimentos está en un orden de 3 veces mayor, que el asociado a la fase acuosa, ya que estos contaminantes, tienden a unirse con el grano fino de los sedimentos, lo que incrementa sus niveles en este compartimento, a medida que el tamaño de partícula disminuye (Cousillas, 2007). Sin embargo, en la zona de referencia, considerada como prístina, donde la intervención antropogénica es baja, las concentraciones de metales pesados en el medio natural son bajas. El punto de referencia ubicado en la cuenca alta, en la estación La Azucena tiene valores de

mercurio y zinc no detectables, tanto para el agua como para los sedimentos.

Estos valores resultaron superados significativamente en todas las estaciones de muestreo, lo que sugiere que en el transcurso longitudinal del río Carrizal, existen fuentes puntuales de contaminación, como residuos municipales de los pueblos situados en la subcuenca, además de fuentes difusas como la escorrentía de los suelos agrícolas en la microcuenca y el embalse, que libera el metal, proveniente de cultivos tratados con pesticidas, herbicidas y fertilizantes que contiene este elemento, y que también se acumulan en la parte baja de esta cuenca. En tal sentido, Genc y Yilmaz (2018) encontraron que las concentraciones de metales pesados en el sedimento fueron 1000-100000 veces más altas que las del agua, mientras que las concentraciones de metales pesados fueron 10-1000 veces más altas en peces que en agua, pero más bajas que en los sedimentos. En medios acuáticos, el mercurio está presente en forma de sales inorgánicas, por lo que se estima que la concentración de mercurio inorgánico total en las aguas naturales oscila entre 0,2 y 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, y que la vida del

en peces y mariscos a través de las branquias, y se acumula en las proteínas de los tejidos, actuando como una potente neurotoxina (Altahona y Movilla, 2016).

Los sedimentos constituyen un excelente indicador del grado de contaminación para un área determinada, ya que los contaminantes orgánicos persistentes se adsorben sobre el material en suspensión, que tienden a sedimentarse y finalmente se acumulan en los sedimentos superficiales (Cogua *et al.*, 2012). La concentración detectada es un indicador para evaluar el potencial de toxicidad del mercurio para la vida que lo circunda. En relación a los valores de mercurio contenidos en el agua a nivel de las zonas muestreadas, se constató para las dos épocas de muestreo (agosto y octubre) correspondientes a un periodo de caudal medio y al caudal de estiaje, respectivamente, que los niveles cuantificados de este metal en la cuenca del río Carrizal superan los límites establecidos para las normas Canadiense, Europea y Ecuatoriana; entonces, estas concentraciones no se consideran aptas para agua destinada al consumo humano, uso agrícola y desarrollo de una vida acuática adecuada.

TABLA I
RESUMEN DEL ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LOS NIVELES DE MERCURIO Y ZINC EN AGUA Y SEDIMENTOS
EN LAS DIFERENTES ZONAS Y ÉPOCAS DE MUESTREO DEL RÍO CARRIZAL. CUADRADOS MEDIOS

| Fuente de variación | Gl | Agua | | Sedimentos | |
|--------------------------|----|-----------|-----------|------------|-----------|
| | | Mercurio† | Zinc† | Mercurio† | Zinc† |
| Bloques | 8 | 0,0008 ns | 0,0003 ns | 0,0008 ns | 0,0041 ns |
| Zonas | 2 | 0,0008 ns | 0,0034 ** | 0,0004 ns | 0,0118 ** |
| Épocas | 1 | 0,0007 ns | 0,0024 ** | 0,0007 ns | 0,0090 * |
| Zonas x Épocas | 2 | 0,0026 ** | 0,0013 * | 0,0006 ns | 0,0051 ns |
| Error | 26 | 0,0007 | 0,0003 | 0,0010 | 0,0020 |
| Coefic. de variación (%) | | 2,48 | 1,69 | 2,78 | 4,21 |

Coefic. = Coeficiente; Gl = Grados de libertad; †Valores transformados en $(X+1)-0,5$;
Significativos a 5(*) y 1(**) % de probabilidad por la prueba de F; ns = no significativo.

TABLA II
COMPARACIÓN DE LOS NIVELES DE MERCURIO Y ZINC EN AGUA Y SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO CARRIZAL EN RELACIÓN A REFERENCIAS INTERNACIONALES.

| Zona de muestreo | Agua (mg/L) | | | | Sedimentos (mg/Kg) | | | |
|-------------------------------|-------------|-------|---------|-------|--------------------|-------|---------|-------|
| | Agosto | | Octubre | | Agosto | | Octubre | |
| | Hg | Zn | Hg | Zn | Hg | Zn | Hg | Zn |
| Microcuenca | 0,048 | 0,037 | 0,124 | 0,121 | 0,214 | 0,217 | 0,228 | 0,268 |
| Embalse | 0,084 | 0,033 | 0,122 | 0,055 | 0,242 | 0,053 | 0,219 | 0,238 |
| Subcuenca | 0,132 | 0,023 | 0,097 | 0,022 | 0,268 | 0,092 | 0,226 | 0,101 |
| Norma ambiental de referencia | | | | | | | | |
| | Hg | | Zn | | Hg | | Zn | |
| Canadiense1 | 0,000026 | | 0,007 | | 0,170 | | 123,0 | |
| Europea 2 | 0,0010 | | 0,500 | | --- | | --- | |
| Ecuatoriana 3 | 0,0002 | | 0,03 | | --- | | --- | |

Canadiense1 = Canadian Council of Ministers of the Environment. Europea 2: Normas y Criterios de Calidad de Aguas, Legislación, Módulo de aguas EOI, 2007; Ecuatoriana 3 = Ministerio del Ambiente, Edición Especial, Año III, N° 387, noviembre 2015.

mercurio en agua puede ser de unos pocos minutos a muchos años (Boy, 2015).

El metilmercurio es la principal forma orgánica del mercurio, a pesar de que es pequeña la cantidad que se genera, puede contaminar las cadenas tróficas acuáticas, ya que se incorpora

En relación a los sedimentos se constató que las concentraciones de mercurio durante los meses de agosto y octubre en la microcuenca, embalse y subcuenca del río Carrizal, superan los límites establecidos por la norma canadiense. Por otro lado, para las concentraciones de zinc, en

las dos épocas de muestreo, los contenidos detectados no superan los niveles críticos establecidos en la norma canadiense. La norma Europea y la norma Ecuatoriana no establecen límites para los contenidos de mercurio y zinc en los sedimentos. Estudios de Ama *et al.* (2017) en el río Warri (Nigeria) revelaron que los valores de metales pesados en sedimentos excedieron los valores obtenidos en el agua superficial, resultando que las concentraciones medias de Zn en sedimentos fueron mayores a los establecidos en la normativa ambiental. Resultados similares fueron reportados por Iwegbue *et al.* (2012) y por Shomar *et al.* (2005). Similarmente, Jiang *et al.* (2018) reportaron que en el Lago Caizi (China) las concentraciones de metales pesados en el agua y los sedimentos fueron relativamente altas y, en algunos casos, superaron los valores umbrales establecidos en diferentes normativas, identificando riesgos ecológicos de potencial considerable. Por su parte, Bhuyan *et al.* (2017) en evaluaciones del río Meghna en Bangladesh reconocieron que la fuente de contaminantes es antropogénica, derivada de actividades agrícolas, materiales de galvanoplastia y lubricantes, pero que no exceden los niveles umbrales establecidos por la Organización Mundial de la Salud y por la Unión Europea para agua y sedimentos, sin distinción de efectos significativos en términos espaciales o temporales.

En relación a las determinaciones de zinc en sedimentos, se observaron efectos significativos para las zonas de muestreo, indicando que a nivel de la microcuenca se detectan los niveles promedio más elevados, estadísticamente superiores a los niveles obtenidos en la subcuenca; a nivel del embalse se obtuvo valores intermedios de zinc, que resultaron similares estadísticamente a los de la microcuenca y del embalse. En relación a las épocas de muestreo, para el mes de agosto se detectaron niveles de zinc en los sedimentos estadísticamente superiores a los obtenidos en el mes de octubre. La tendencia en las variaciones de zinc es a reducir sus concentraciones en la medida en que se desciende en la cuenca, y a concentrarse en los sedimentos con la reducción de la disponibilidad hídrica.

Estos resultados sugieren que la principal fuente de zinc se encuentra en la zona alta de la cuenca, posiblemente relacionada con el material parental de los suelos, que podría contener niveles elevados de este metal, o como consecuencia de las actividades agrícolas a través de la aplicación de biocidas y fertilizantes que contienen este elemento. Bala *et al.* (2017) en una investigación en Kano City (Nigeria) encontró que la concentración más alta de Zn en el agua coincidió con la estación seca, lo cual se atribuyó a la fluctuación de las condiciones climáticas que generó la evaporación del agua y la concentración de sustancias, así como también a la presencia de zinc contenido dentro de la roca volcánica o metamórfica en el material parental de los suelos.

En lo que se refiere a los contenidos de zinc de nuestro estudio, los niveles cuantificados en ambas épocas de muestreo superan los niveles establecidos en la norma Canadiense, caso totalmente opuesto, se verifica en relación a la norma Europea; mientras que, por la norma Ecuatoriana para el muestreo de agosto, los niveles de Zn en la microcuenca y el embalse son similares a los establecidos en la referencia, pero no ocurre así con los valores en la subcuenca, los cuales son inferiores. En relación al muestreo de octubre los contenidos de zinc en la microcuenca y el embalse son superiores a los establecidos para la norma Ecuatoriana, aunque los de la subcuenca se mantienen

por debajo de los niveles críticos (Tabla 2). Los valores que excedieron la norma Canadiense y Ecuatoriana, no se consideran aptos para el desarrollo de una vida acuática adecuada.

Cabe destacar que los niveles de sólidos totales en el agua fue una de las variables que tuvo mayor relación con los tenores de los metales pesados evaluados, lo cual está asociado con el transporte del mercurio y el zinc en sedimentos provenientes de los procesos erosivos. La otra variable que resaltó fue el pH, conocido por ser regulador de los procesos y reacciones químicas de toda índole. Las condiciones climáticas y los ciclos hidrogeoquímicos convierten a los ríos en una de las principales vías de transporte de metales pesados, al ser conducidos en el arrastre de materiales desde la cuenca media y alta (Guanes *et al.*, 2015). Herrera *et al.* (2013) afirma que sedimentos ribereños están constituidos por fracciones sedimentables, orgánicas y minerales de sólidos suspendidos, producidos por la oxigenación de compuestos orgánicos, las variaciones en el caudal afectan drásticamente el lecho, así como la distribución del sedimento, alterando los procesos hidrogeoquímicos.

Debido a la capacidad de los sedimentos de acumular metales en formas poco biodisponibles, gracias a sus propiedades físicas, químicas y por ser ricos en materia orgánica y en sulfuros, cambios en las propiedades del sedimento como el pH, potencial REDOX, condiciones anaeróbicas y aeróbicas, los transforman en fuentes secundarias de contaminación (Espinosa *et al.*, 2011).

En tal sentido, Pérez *et al.* (2015) señala que las variaciones en los niveles de metales en sedimentos de zonas estrechamente cercanas son producto de procesos biogeoquímicos locales como sorción-desorción y precipitación-disolución, dependientes del estado de oxidación y del radio iónico hidratado de metales y su relación con las partículas coloidales de alta capacidad de adsorción.

Por su parte, Malcom *et al.* (1998) reportó que la presencia de bacterias sulfo-reductoras contribuyen, generalmente, a la formación de sulfuros de metales en las aguas, los cuales precipitan y se convierten en una de las principales formas de acumulación de metales en los sedimentos, lo cual explicaría la correlación negativa entre los valores de zinc en los sedimentos y los niveles de sulfatos en el agua.

V. CONCLUSIÓN

Las concentraciones de Hg y Zn incrementaron tal medida desciende la cuenca del río Carrizal, tomando como referencia una zona considera prístina (La Azucena – ubicada en la naciente del río). Las concentraciones de Hg y Zn en los sedimentos fueron significativamente superiores a las concentraciones obtenidas en el agua. Los contenidos de Hg en agua y sedimentos del río Carrizal superaron los límites de inocuidad establecidos por las normativas nacionales e internacionales; mientras que las concentraciones de Zn obtenidos sólo son consideradas como de riesgo para la vida acuática. Las variables pH, sólidos totales, sólidos suspendidos, sulfatos, conductividad eléctrica, potencial REDOX y alcalinidad mostraron relaciones con los niveles de mercurio y zinc en agua y sedimentos. En conclusión, las concentraciones de Hg y Zn analizadas no se consideran aptas para agua destinada al consumo humano, uso agrícola y desarrollo de una vida acuática adecuada.

VI. AGRADECIMIENTOS

Por la cordial colaboración en la consecución de este manuscrito, los autores agradecen muy atentamente a la Srta. Ana Lucía Avellán Álava.

REFERENCIAS

- [1] Abdel-Moati AR, AA EL-S (1996) Man-made impact on the geochemistry of the Nile delta lakes. A study of metal concentrations in sediment. *J Water Air Soil Pollut* 90:413–429
- [2] Altahona, E. y Movilla, K. (2016). Análisis de las concentraciones de mercurio en peces importados en la ciudad de Barranquilla y riesgo potencial para la salud humana. Tesis Doctoral. Universidad de la Costa CUC. 194 p.
- [3] Ama, I. N., Nwajei, G. E., & Agbaire, P. O. (2017). Distribution of Trace Elements in Surface Water and Sediments from Warri River in Warri, Delta State of Nigeria. *World News of Natural Sciences*, 11, 65-82.
- [4] Autoridad Nacional del Agua de Perú . (2016). Informe técnico de la Evaluación de la Calidad del Agua y de los Sedimentos en la Cuenca del río Santa. Lima: N 003-2016-ANA DGCHR-GOCRH.
- [5] Bala, B. U., Abdullahi, I. L., Zakari, H. H., & Ahmad, A. A. (2017). Determination of zinc and lead in surrounding water and gills of *Tilapia zilli* from 'farfazai' pond in Kano City, Nigeria. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 10(1), 107-111.
- [6] Bello-Mendoza R, González-Espinosa M, Ramírez-Marcial N, Jiménez-Otárola F, Musálem-Castillejos K. (2015). Concentración de metales en agua y sedimentos de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala. *Tecnol. Cienc. Agua*, 6(4):
- [7] Berglund F. (1971). Methylmercury in fish, a toxicologic-epidemiologic evaluation of risks. *Nord. Hyg. Tidskr. Supplement 4*. Stockholm, Sweden.
- [8] Bhuyan, M. S., Bakar, M. A., Akhtar, A., Hossain, M. B., Ali, M. M., y Islam, M. S. (2017). Heavy metal contamination in surface water and sediment of the Meghna River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 8, 273-279.
- [9] Blanco HAL, Gutiérrez DA, Jiménez de Blas O, Santiago GM, Manzano BM. (1998). Estudio de los niveles de plomo, cadmio, zinc y arsénico, en aguas de la Provincia de Salamanca. *Revista de Salud Pública* 72(1): 53-65.
- [10] Boy, A. (2015). Determinación de metales pesados en Agua, Peces, Almejas E *Hydrilla verticillata* del lago Izabal. Trabajo de Grado. Universidad de San Carlos de Guatemala Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. Guatemala. 67 pp.
- [11] Coello, S., Vinuesa, D., Echeverría, M., Cisneros, F., Astudillo, F., Herrera, J., Vera, J. (2009). Diagnóstico Ambiental de las Cuencas de los Ríos Chone y Portoviejo. Informe preparado para el Ministerio del Ambiente. Ecobiotech del Ecuador.
- [12] Cogua, P., Campos, N., y Duque, G. (2012). *Boletín de Investigación Marinas y Costera*. Instituto, 267-285.
- [13] Correa CM, Bolaños OM, Rebolledo ME, Rubio MD, Salinas RE. Análisis del contenido de metales en aguas, sedimentos y peces en la cuenca del río Santiago, Provincia de Esmeraldas, Ecuador.
- [14] Cousillas, A. (1 de Diciembre de 2007). Informe Toxicológico. Anteproyecto Avanzado Muelle Multipropósito "C". Obtenido de <https://cedoc.infed.edu.ar/>
- [15] Environmental Protection Agency and Food and Drug Administration. (2004). Lo que usted necesita saber sobre el mercurio en el pescado y los mariscos. Washington: Environmental Protection Agency.
- [16] Espinosa, F., Parra, P., y Villamil, C. (2011). Determinación del contenido de metales pesados en las fracciones geoquímicas del sedimento superficial asociado a los manglares de la ciénaga grande de Santa Marta, Colombia. *Investigación Marinas y Costeras*, 7-23.
- [17] European Food Safety Authority (2015). Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de Naciones Unidas (ONU-DAES). 2005-2015. Recuperado de: <http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/>
- [18] Friberg L, Piscator M, Nordberg G. (1971). Cadmium in the environment. CRC Press, Cleveland (USA).
- [19] Genc, T. O., & Yilmaz, F. (2018). Heavy metals content in water, sediment, and fish (*Mugil cephalus*) From Koycegiz Lagoon System in Turkey: Approaches for Assessing Environmental and Health Risk. *J. Agr. Sci. Tech.* Vol. 20: 71-82
- [20] Guanes, L., Mendoza, B., González, M. y Ramírez, N. (2015). Concentración de metales en agua y sedimentos de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala. *Revista Tecnología y Ciencias del Agua*. 6(4): 61-74.
- [21] Guo, W., Huo, S., Xi, B., Zhang, J., Wu, F., 2015a. Heavy metal contamination in sediments from typical lakes in the five geographic regions of China: distribution, bioavailability, and risk. *Ecol. Eng.* 81, 243–255.
- [22] Jiang, Z.; Xu, N.; Liu, B.; Zhou, L.; Wang, J.; Wang, C.; Dai, B. y Xiong, W. (2018). Metal concentrations and risk assessment in water, sediment and economic fish species with various habitat preferences and trophic guilds from Lake Caizi, Southeast China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 157, 1-8.
- [23] Herrera, J., Rodríguez, J., Coto, M., Salgado, V., y Borbón, H. (2013). Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del río Pirro. *Tecnología en Marcha*, 27-36.
- [24] Instituto Geológico y Minero de España. (2011). Cartografía geoquímica de suelos y sedimentos. Barcelona.
- [25] Iwegbue, C. M. A., Arimoro, F. O., Nwajei, G. E., and Eguavoen, O. I. (2012). Concentration and Distribution of Trace Metals in Water and Streambed Sediments of Orogo River, Southern Nigeria. *Soil and Sediment Contamination* 21: 382-406
- [26] Londoño-Franco LF, Londoño-Muñoz PT, Muñoz-García G. (2016). Riesgos los de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biocología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* 14(2):145-153
- [27] Malcolm, W., D. Mcconchie, D.W. Lewis & P. Sanenger. 1998. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: A geochemical model. *Chem. Geol.* 149: 147-171.
- [28] Megahan WF (1999) Sediment pollution. In: *Environmental geology*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, pp 552–553
- [29] Ministerio del Ambiente de Ecuador (MAE). (2009). Proyecto adaptación al cambio climático a través de una efectiva gobernabilidad del agua en el Ecuador (PACC). Estudio de vulnerabilidad actual a los riesgos climáticos en el sector de los recursos hídricos en las cuencas de los Ríos Paute, Jubones, Catamayo, Chone, Portoviejo y Babahoyo, Quito. 164 p.
- [30] Peña, E., Cantera, J., & Muñoz, E. (2012). Evaluación de la contaminación en ecosistemas acuáticos: Un estudio de caso en la laguna de Sonso, cuenca alta del río Cauca. *Universidad del Valle*, 50-67.
- [31] Pérez-Loreto M., Fermín I., Martínez G., Brito F., y Parra E. (2015). Fraccionamiento de cobre, zinc, cadmio, plomo y mercurio en sedimentos superficiales para priorización de zonas con riesgo de enriquecimiento y contaminación en la Península de Araya (Venezuela). *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 54(2): 109-124.
- [32] Reyes CY, Vergara I, Torres O E, Díaz M, González EE. (2016). Contaminación por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 16(2):66-67
- [33] Sánchez CR. (2014). Determinación de la contaminación por metales pesados (plomo, cromo, cadmio y mercurio) en aguas del río Cauca, en la zona urbana de la ciudad de Cali y evaluación de la mutagenicidad utilizando el test de Ames. Universidad Del Valle, Programa Académico de Maestría en Ciencias Químicas, Santiago de Cali. 80p.
- [34] Shomar, B. H., Muller, G., and Yahya, A. (2005). Seasonal Variations of Chemical Composition of Water and Bottom Sediments in the Wetland of Wadi Gaza, Gaza Strip. *Wetlands Ecology and Management* 13: 419-431
- [35] Silva, F. y Azevedo C. 2016. The Assistant Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data. *Afr. J. Agric. Res.* 11(39): 3733-3740.
- [36] Simpson, S.L., Batley, G.E., 2007. Predicting metal toxicity in sediments: a critique of current approaches. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 3 (1), 18–31.
- [37] Simpson, S.L., Spadaro, D.A., 2016. Bioavailability and chronic toxicity of metal sulfide minerals to benthic marine invertebrates: implications for deep sea exploration, mining and tailings disposal. *Environ. Sci. Technol.* 50 (7), 4061–4070.
- [38] Thomann RV. (1982). Physico-chemical and ecological modeling of the fate of toxic substances in natural water systems. Conference on Modelling the Fate and Effect of Toxic Substances in the Environment. Copenhagen (Denmark).

[39] Zambrano, E. S. (2012). Disponibilidad de capitales de las comunidades de la microcuenca del río Carrizal que contribuya en la toma de decisiones para el mejoramiento de las condiciones agrosocioeconómicas y ambiental de las familias productoras del sector. Calceta-Ecuador.



Aveiga Ortiz Ana María. Magister en Procesos Agroindustriales, Química y Farmacéutica, Docente Titular de la Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí Manuel Félix López por 15 años. Docente de Química Analítica y Bioquímica. Investigadora Acreditada por la Secretaría de Educación Superior, Ciencia,

Tecnología e Innovación mediante Acuerdo Nro. SENESCYT-2018-029 del 23 de abril de 2018. Forma parte del grupo de investigación de recursos biodiversidad y sostenibilidad (GIRBDS). Autora de varios artículos en revistas indexadas de Ecuador.



Peñarrieta Macías F.F. Egresado de la maestría en Gestión Ambiental, Ingeniero en Medio Ambiente, Técnico Investigador del Laboratorio de Química Ambiental y Suelos de la Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí Manuel Félix López por cuatro años. Autor de varios artículos en revistas indexadas en Ecuador.



Noles Aguilar P. Magister en Ingeniería Ambiental. Diplomado en Investigación Científica. Químico Farmacéutico. Docente titular de la Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí “MFL” por 20 años. Imparte las asignaturas de Toxicología y Calidad de Aguas. Coordinador del grupo de investigación GIRBDS “Gestión

Integrada De Recursos Naturales Y Biodiversidad Para El Desarrollo Sostenible” de la Carrera de Ingeniería Ambiental de la ESPAM “MFL”.



Banchón Bajaña C. Ing. Químico, M.Sc. Chemical-and Bioengineering (FAU Erlangen-Nuremberg, DAAD Alumni). Docente Titular de Ingeniería Ambiental de la Universidad Agraria del Ecuador. Expedicionario Antártico (Estación Pedro Vicente Maldonado de Ecuador).



Loureiro J. Master en Ingeniería en Saneamiento Ambiental Mención: Saneamiento, Cuba. Ingeniero Químico, Cuba. Docente de la Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí Manuel Félix López, ha impartido e imparte clases de Química Física, Operaciones Unitarias, Termodinámica entre otras y es autor de artículos indexados en revistas científicas de

Ecuador.

Alcántara Boza F.A. Ingeniero Geógrafo e Ingeniero

Ambiental y de Recursos Naturales como profesión. Doctor en Ingeniería de Recursos Hídricos, Docente Investigador de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos – Perú. Director del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica de la UNMSM. Con código: orcid.org/0000-0001-9127-4450. Asesor de tesis de

Pregrado y Posgrado. Coordinador del Grupo de Investigación de Ecosistemas de Alta Montaña. Consultor Externo en Hidrogeología e Hidrología y Medio Ambiente.