

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA
SEDE CUENCA

CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

TEMA:

*“PROPUESTA DE UN PLAN DE MANEJO AMBIENTAL, EN BASE A
LA PRESENCIA DE METALES PESADOS EN EL ESTERO HUAYLÁ,
PTO. BOLÍVAR.”*

Tesis previa a la obtención del título de:

INGENIERO AMBIENTAL

AUTORES:

JOSÉ ANTONIO RODRÍGUEZ AGUILAR

DANNY FABIÁN ALVARADO SIGUENCIA

DIRECTOR:

Biol. MSc. FERNANDO CÁRDENAS

CUENCA-ECUADOR

2015

CERTIFICACIÓN

Por medio del presente certifico que la tesis de investigación titulada “PROPUESTA DE UN PLAN DE MANEJO AMBIENTAL, EN BASE A LA PRESENCIA DE METALES PESADOS EN EL ESTERO HUAYLÁ, PTO BOLÍVAR”, fue desarrollada por Danny Fabián Alvarado Siguencia con CI 0301757548 y José Antonio Rodríguez Aguilar con CI 0704879584, bajo mi supervisión.

Cuenca, febrero de 2015

A handwritten signature in blue ink, which appears to read "Fernando Cárdenas". The signature is written over a light blue rectangular background.

Biol. MSc. Fernando Cárdenas

DIRECTOR DE TESIS

DECLARATORIA DE RESPONSABILIDAD

Los conceptos desarrollados, analizados y las conclusiones del presente trabajo son de exclusiva responsabilidad de José Antonio Rodríguez Aguilar y Danny Fabián Alvarado Siguencia.

A través de la presente declaración cedemos los derechos de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la Universidad Politécnica Salesiana, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la Normativa Institucional Vigente.

Cuenca, febrero de 2015



Danny F. Alvarado S.
CI 0301757548



José A. Rodríguez A.
CI 0704879584

DEDICATORIAS

La presente tesis está dedicada primeramente a Dios por darme salud y vida para caminar por cada sendero que esta carrera me puso para llegar a mi meta, a mis amados padres que con su magnífico esfuerzo me supieron guiar y apoyar para salir adelante en todas las etapas de mi vida, de igual manera agradezco a mis queridos hermanos y amigos que estuvieron en cada momento de mi carrera y me supieron apoyar incondicionalmente en todo momento para llegar a culminar con éxito esta bonita etapa de mi vida.

José Antonio Rodríguez A.

La realización de la presente tesis está dedicada primeramente a Dios, por darme la oportunidad de vivir, a mis padres y abuelitos quienes me han guiado a lo largo de mi vida brindándome su amor y su apoyo incondicional, a mi amada hija que ha sido mi mayor inspiración y la razón de mi felicidad, a mis hermanos que me brindaron su apoyo a lo largo del transcurso de mi vida, a mis amigos que estuvieron inmersos también en la vida universitaria, a todas aquellas personas que siempre confiaron en mí. Y de esta manera llegar a culminar con éxito la etapa universitaria.

Danny Fabián Alvarado S.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis más sinceros agradecimientos a mi padre José Rodríguez Vizuite por guiarme con su experiencia en el campo de la investigación y todo el apoyo que se requiere para culminar con éxito la etapa universitaria, a mi director de tesis Biol. Fernando Cárdenas, que nos supo colaborar en cada importante etapa de este trabajo y un agradecimiento especial al Dr. Piercosimo Tripaldi C. que nos supo transmitir su conocimiento y experiencias.

José Antonio Rodríguez

Expreso mis más sinceros agradecimientos a mis padres por el apoyo constante, a mis abuelitos que siempre estuvieron alentándome para seguir en mi vida universitaria, al Sr. Patricio Gomescoello y su hijo quienes nos brindaron su apoyo en la realización de la tesis, a nuestro director de tesis Bio.MSc. Fernando Cárdenas quien nos guio a lo largo de la realización de la tesis transmitiéndonos sus conocimientos y brindándonos su apoyo incondicional. De manera muy especial al Dr. Piercosimo Tripaldi.

Danny Fabián Alvarado S.

RESUMEN

En el Ecuador se han realizado muy pocas investigaciones en cuanto a concentraciones de metales pesados en ecosistemas de estuario, a nivel del área de estudio del estero Huaylá, Puerto Bolívar, Machala, las principales fuentes de contaminación son los residuos sólidos que son arrojados hacia el estero (partes de maquinaria obsoleta, redes de pesca, plásticos varios, entre otros), aguas residuales domésticas, desecho de aceites lubricantes usados, residuos de combustibles y residuos de la actividad camaronera, los mismos que por décadas han sido vertidos hacia el estero de manera descontrolada y desentendida.

Partiendo del análisis del tipo de actividades, industrias que se desarrollan en el Estero Huaylá y de la presencia de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu), se elaboró una propuesta de un plan de manejo ambiental. Se planteó elaborar un catastro de actividades productivas en la zona, evaluar el contenido de metales pesados en cada una de las estaciones de muestreo del estero Huaylá y verificar el cumplimiento de la normativa local vigente de los criterios de calidad para la preservación de flora y fauna en aguas marinas y de estuario.

La metodología para la determinación de metales pesados en el estero Huaylá fue a través del método ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY en el cual se utilizó un equipo de Voltimetría (Polarógrafo).

La Voltimetría es una técnica basada en la medida de la corriente que fluye a través de un electrodo sumergido en una solución que contiene compuestos electro activos, mientras que se impone un potencial de exploración. Para la determinación de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) de los sedimentos marinos del estero Huaylá, se utilizó 0.2 ml de muestra, seguido de 20ml de soporte (Nitrato de Potasio), se procedió a colocar la muestra en el Polarógrafo para iniciar la marcha. Considerando que el método es automático, se realizó tres adiciones de solución patrón Zn, Cd, Pb, Cu a 2500ppm,

cuando el Polarógrafo lo requirió. Esto fue advertido y registrado en el software de análisis AMEL 433 TRACE ANALYZER.

El Estero Huaylá está ubicado al Sureste del cantón Machala, provincia de El Oro, Ecuador, tiene una extensión aproximada de 4,24 km. El área de estudio fue determinada de acuerdo a las zonas más influenciadas por la población y sus actividades. Se determinaron seis estaciones de muestreo con 2 réplicas por estación durante un periodo de cuatro semanas, para la toma de muestras se usó un tubo de PVC de 3m de longitud el cual fue introducido de 25 a 30 cm de profundidad en el lecho marino, se extrajo aproximadamente 600 gr de sedimento, el cual fue colocado en fundas de Zip-lock, previamente identificadas y rotuladas, se procedió a almacenar la muestra para ser transportada hacia el laboratorio. El tipo de determinación realizado en el laboratorio fue de concentración total de metales a través de Standard Methods, for the examination of water and wastewater 2012, y mediante el Nitric Acid Digestion No 3030E, técnica basada del SAMPLE PREPARATION FOR ICP-MS de JARVIS, K.E., A.L. GRAY & R.S. HOUK, eds. 1992.¹

Para el análisis estadístico se procedió a la construcción de una base de datos, partiendo de los datos obtenidos del análisis de las muestras a través del software AMEL 433 TRACE ANALYZER. Se utilizó un análisis de componentes principales para la reducción de la base de datos y un análisis Cluster para la identificación y estudios de conglomeraciones entre elementos conjuntos, basándose en la similitud y distancia entre datos. Los resultados obtenidos de concentraciones de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) fueron para el Zinc; E1: 3,65 ppm, E2: 4,25 ppm, E3: 4,17 ppm, E4: 10,48 ppm, E5: 6,8 ppm, E6: 1,41 ppm. Para el Cadmio; E1: 0,26 ppm, E2: 0,24 ppm, E3: 0,39 ppm, E4: 1,53 ppm, E5: 1,05 ppm, E6: 0,21 ppm. Para el Plomo; E1: 0,44 ppm, E2: 0,53 ppm, E3: 1,18 ppm, E4: 1,12 ppm, E5: 0,42 ppm, E6: 0,37 ppm. Para el Cobre; E1: 0,45 ppm, E2: 0,27 ppm, E3: 1,42 ppm, E4: 1,3 ppm, E5: 0,67 ppm, E6: 0,28 ppm.

¹ JARVIS, K.E., A.L. GRAY & R.S. HOUK, eds. 1992. Sample preparation for ICP-MS. Chapter 7 in Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Blackie & Son, Ltd, Glasgow & London, U.K.

Se determinó que existen concentraciones de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) en los sedimentos marinos del Estero Huaylá, Pto. Bolívar, por lo tanto es primordial la elaboración de una propuesta de plan de manejo ambiental para la zona de estudio. Los proyectos, programas, campañas y actividades de la propuesta de manejo ambiental son las siguientes:

- Tecnificación del sistema de abastecimiento de combustibles para embarcaciones
- Programa de recolección de residuos metálicos
- Programa de recolección de aceites lubricantes usados
- Pintado de embarcaciones en lugares centros autorizados
- Programa de recolección de baterías usadas
- Proyecto para la construcción de una planta de tratamiento de aguas residuales
- Programa de traslado de embarcaciones obsoletas previo desarme y chatarrización a un centro de reciclaje o relleno sanitario
- Control y monitoreo de los efluentes y residuos provenientes de la actividad camaronera
- Programa de capacitación y concientización a la población sobre de la importancia conservación del Estero Huaylá
- Campañas de limpieza de residuos sólidos en las riberas del Estero Huaylá

Se consideró dos usos principales de uso de suelo y zona de cabotaje para el catastro de actividades en el Estero Huaylá:

- Zona mixta, las que están comprendidas entre viviendas y comercio.
- Zona de producción camaronera.
- Zona de Cabotaje

El 100% de las muestras sobre pasaron el límite máximo permisible dado por la normativa ecuatoriana.

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.2	JUSTIFICACIÓN	2
1.3	HIPÓTESIS.....	4
1.3.1	HIPÓTESIS NULA.....	4
1.3.2	HIPÓTESIS ALTERNATIVA	4
1.4	OBJETIVOS	5
1.4.1	OBJETIVO GENERAL.....	5
1.4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
2	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	CONTAMINACIÓN MARINA	6
2.2	INVESTIGACIONES VARIAS REALIZADAS RESPECTO A SEDIMENTOS MARINOS	7
2.2.1	Sudamérica.....	7
2.2.2	Ecuador	8
2.3	SEDIMENTOS	8
2.4	VALORACIÓN DE SEDIMENTOS.....	10
2.5	METALES PESADOS	10
2.5.1	Zinc	11
2.5.2	Cobre.....	13
2.5.3	Plomo	14
2.5.4	Cadmio.....	15
2.6	VALORES REFERENCIA PARA CALIDAD DE SEDIMENTOS MARINOS .	16
2.7	METALES PESADOS EN SEDIMENTOS MARINOS	17
2.8	METALES PESADOS: ORIGEN, TOXICIDAD Y BIOACUMULACIÓN	18
3	METODOLOGÍA	19
3.1	ÁREA DE ESTUDIO	19
3.2	ESTERO HUAYLÁ.....	19
3.3	DELIMITACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO.....	19
3.4	INTENSIDAD DE MUESTREO.....	20
3.5	TOMA DE MUESTRAS	21
3.6	PROCEDIMIENTO	21
3.7	TIPO DE DETERMINACIÓN	21

3.8	TRATAMIENTO DE LA MUESTRAS.....	22
3.9	ANÁLISIS DE LA MUESTRAS	24
3.10	DETERMINACIÓN DE Zn, Cd, Pb y Cu, por VOLTAMETRÍA (ANODIC-STRIPPING-VOLTAMMETRY).....	24
3.11	TRATAMIENTO DE LOS DATOS.....	26
3.12	ANALISIS ESTADISTICO.....	30
3.13	CONSTRUCCIÓN DE LA BASE DE DATOS	30
3.14	ANALISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	30
3.15	CLUSTER ANÁLISIS.....	30
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1	CONCENTRACION DE METALES PESADOS (Zn, Cd, Pb, Cu) POR ESTACIONES DE MUESTREO	31
4.1.1	CONCENTRACIÓN DE ZINC (Zn).....	31
4.1.2	CONCENTRACIÓN DE CADMIO (Cd).....	32
4.1.3	CONCENTRACIÓN DE PLOMO (Pb)	33
4.1.4	CONCENTRACIÓN DE COBRE (Cu).....	34
4.2	FRECUENCIA DE CONCENTRACION DE METALES PESADOS ENTRE ESTACIONES DEL ESTERO HUAYLÁ	35
4.2.1	HISTOGRAMA DEL ZINC (Zn).....	35
4.2.2	HISTOGRAMA DEL CADMIO (Cd).....	36
4.2.3	HISTOGRAMA DEL PLOMO (Pb)	37
4.2.4	HISTOGRAMA DEL COBRE (Cu).....	38
4.3	CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS POR ESTACIÓN DE MUESTREO (4.3)	39
4.4	ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	40
4.5	ANÁLISIS DE CONCENTRACION DE METALES PESADOS (Zn, Cd, Pb, Cu) EN EL ESTERO HUAYLÁ, PUERTO BOLIVAR	41
4.6	ANÁLISIS CLUSTER.....	42
4.7	PROPUESTA DE PLAN DE MANEJO AMBIENTAL	43
4.8	ANÁLISIS DE CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS POR ESTACIÓN DE MUESTREO	49
5	CONCLUSIONES	55
6	RECOMENDACIONES	57
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
8	ANEXOS	62
	ANEXO 1. TOMA DE MUESTRAS.....	62

ANEXO 2 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS	64
ANEXO. 3 EVIDENCIA DE CONTAMINACIÓN EN ESTERO HUAYLÁ	70
ANEXO 4 RESULTADOS DE ANÁLISIS DE LABORATORIO	76
ANEXO 5 ABREVIATURAS	80

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1: Distribución de Estaciones de Muestreo en el Estero Huaylá, Puerto Bolívar	20
Ilustración 2: Equipo de Polarografía AMEL-433	24
Ilustración 3: Voltamograma	26
Ilustración 4: Concentración Añadida, Altura Corregida	27
Ilustración 5: Concentración de Zinc por estación de muestreo	31
Ilustración 6: Concentración de Cadmio por estación de muestreo	32
Ilustración 7: Concentración de Plomo por estación de muestreo	33
Ilustración 8: Concentración de Cobre por estación de muestreo	34
Ilustración 9: Histograma de Zinc	35
Ilustración 10: Histograma de Cadmio	36
Ilustración 11: Histograma de Plomo	37
Ilustración 12: Histograma de Cobre	38
Ilustración 13: Concentración de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) por estación de muestreo	39
Ilustración 14: Análisis de Componentes Principales	40
Ilustración 15: Análisis de Concentración de Metales Pesados en el Estero Huaylá	41
Ilustración 16: Análisis Cluster	42
Ilustración 17: Catastro de Actividades en el Estero Huaylá, Puerto Bolívar	48
Ilustración 18: Concentración de Zinc por estaciones de muestreo	49
Ilustración 19: Concentraciones de Cadmio por estaciones de muestreo	50
Ilustración 20: Concentración de Plomo por estaciones de muestreo	51
Ilustración 21: Concentración de Cobre por estaciones de muestreo	52

Índice de tablas

Tabla 1: Criterios de calidad de aguas para la preservación de flora y fauna en aguas marinas y de estuarios	17
Tabla 2: Coordenadas de ubicación de los puntos de muestreo, Estero Huaylá. Puerto Bolívar, 2015	20

CAPÍTULO 1

1 INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El mar ha sido receptor de los desechos generados por el hombre desde inicios de la civilización. Los océanos sufren contaminación procedente de los residuos tóxicos y actividades antropogénicas, pero son las aguas cercanas a las costas y en particular los estuarios los que han sufrido en mayor medida, debido a la mala planificación y actividades mal reguladas.

El crecimiento exponencial de la población está ligado con la generación de efluentes sólidos y líquidos en forma directamente proporcional, que afectan la calidad ambiental, además la industrialización y la urbanización, estos determinan y condicionan la capacidad asimiladora de la naturaleza, conduciendo en muchos casos a perturbaciones irreversibles del equilibrio ecológico.

El Estero Huaylá ha sido por décadas el destino final de todo tipo de residuos tanto domésticos como industriales, las actividades desarrolladas en las riberas del estero y la descarga directa de aguas servidas han sido factores importantes que han influido en la degradación de este ecosistema.

El impacto ambiental en la zona es perceptible y se evidencia visualmente a través de los residuos sólidos presentes en el estero en el que se incluyen neumáticos, desechos plásticos, latas, redes de pesca, desechos de construcción, residuos líquidos de aceites lubricantes usados y aguas servidas que generan malos olores.

Los metales pesados por sus características físico-químicas presentan un problema ambiental ya que los mismos son tóxicos, son persistentes y bioacumulativos. Los metales pesados en aguas naturales y sus correspondientes sedimentos se han convertido en un tema de importante preocupación debido a la afección del medio con la toxicidad directa para el hombre, la vida acuática y su toxicidad indirecta a través

de la acumulación de metales en el medio ambiente acuático y la cadena alimentaria, son el centro de esta preocupación.

Las actividades no reguladas en la zona han hecho que el Estero se vuelva un lugar de disposición final para todo tipo de residuos que a través del tiempo se han ido acumulando y creando focos de contaminación a nivel del lecho marino y de todo el ecosistema de estuario. La falta de investigaciones en la zona ha causado que los pobladores del área de influencia del estero no tomen conciencia acerca de las posibles consecuencias que pueden tener el vivir en una zona altamente contaminada y de la cual se extraen alimentos para consumo propio.

1.2 JUSTIFICACIÓN

En el Ecuador se han realizado muy pocas investigaciones en cuanto a concentraciones de metales pesados en ecosistemas de estuario. Existen estudios que evidencian la degradación de la calidad de aguas, sedimentos y los efectos negativos sobre organismos vivos (flora y fauna), ejemplo de aquello se encuentran la “Caracterización de las aguas y sedimentos del Rio Atacames”, 2002, en la provincia de Esmeraldas, donde se determinó contaminación especialmente de origen orgánico producido por las aguas servidas provenientes de la ciudad, sin ningún tratamiento. La presencia de microorganismos patógenos en aguas y sedimentos se evidenció específicamente en las áreas directamente influenciadas por la población.

Estudios similares se realizaron en el Estuario de Cojimies, entre las provincias de Esmeraldas y Manabí, Ecuador, aquí se determinaron características físicas y químicas del agua, composición de plancton y abundancia de macroinvertebrados.

En cuanto a la presencia de investigaciones en el Estero Huaylá, existe un levantamiento de línea base en la ciudad de Machala, referente al medio físico, biótico y medio humano donde se consideró el análisis de calidad del agua del estero en sus parámetros físico, químicos y biológicos, este levantamiento fue realizado por el

Programa de Manejo de Recursos Costeros del Ecuador (2006). Otra investigación que está desarrollándose actualmente es la “Evaluación de la toxicidad por metales pesados (Pb, Cd, Hg, Cu) usando el nematodo *Caenorhabditi elegans* como organismo modelo en sedimentos marinos en el Estero Huaylá, Puerto Bolívar. Existen planes de manejo en cuanto a residuos sólidos y conservación de manglar pero no un plan de manejo ambiental enfocado a la contaminación por metales pesados, en lo que vale recalcar la importancia de tomar medidas ya que este es un ecosistema frágil donde interactúan un sinnúmero de especies flora y fauna y de donde salen una gran cantidad de mariscos para el consumo humano lo cual tendría posibles afecciones a la salud de la población.

La contaminación generada desde el continente, principalmente desde la Provincia de El Oro, se debe a contaminantes que se derivan de la actividad bananera y minera. Los residuos sólidos y líquidos generados por estas actividades son arrastrados a través de 4 ríos que desembocan en el Archipiélago de Jambelí, los cuales son el Río Zarumilla, Río Arenillas, Río Santa Rosa y Río Jubones, toda esta carga contaminante en las que se incluye residuos de plaguicidas, residuos de fertilizantes, residuos de la actividad minera, de una u otra manera influyen mediante el cambio periódico del nivel del mar en la presencia de metales pesados en el Estero Huaylá.

A nivel del área de estudio, las principales fuentes de contaminantes son los residuos sólidos arrojados al estero (partes de maquinaria obsoleta, latas, redes de pesca, plásticos varios, entre otros), aguas residuales domésticas, desechos de aceites lubricantes usados, residuos de combustibles y residuos de la actividad camaronera, los mismos que por décadas han sido vertidos hacia el estero de manera descontrolada y desentendida.

La necesidad de plantear alternativas que contrarresten el impacto ambiental negativo causado en el Estero Huaylá es de vital importancia para la preservación y mantenimiento de este ecosistema.

Para poder plantear posibles soluciones a la problemática en el estero es importante conocer qué tipo de actividades e industrias se desarrollan en el área de influencia para así poder inferir acerca de los posibles orígenes de los metales pesados. Cabe resaltar que ninguna de las actividades y descargas es controlada ni regulada en su fuente ni en la zona donde se descargan todo tipo de contaminantes.

La presente investigación es de gran importancia, debido a que en el Estero Huaylá tenemos la presencia del bosque de mangle, especies de crustáceos y moluscos que son extraídos en la zona (consumidos a nivel local), fauna ictiológica, aves que podrían verse afectados por la bioacumulación de metales pesados.

Este trabajo puede servir como información base para futuras investigaciones en la zona y ya se tendría un registro de la evaluación de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu), su relación con las actividades del sector y las medidas planteadas para controlar la acumulación de estos elementos tóxicos en los organismos vivos del estero Huaylá.

1.3 HIPÓTESIS

1.3.1 HIPÓTESIS NULA

No se detectan concentraciones de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) en los sedimentos marinos del Estero Huaylá, Pto. Bolívar.

1.3.2 HIPÓTESIS ALTERNATIVA

Existen concentraciones de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) que sobrepasan la norma ambiental vigente en los sedimentos marinos del Estero Huaylá, Pto. Bolívar.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Elaborar una propuesta de un plan de manejo ambiental en base al contenido de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) presentes en los sedimentos marinos del Estero Huaylá.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Elaborar y analizar un catastro de actividades productivas en la zona, esto permitirá conocer las posibles fuentes de los metales pesados.

Evaluar el contenido de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) en las diferentes estaciones de muestreo propuestas en el estudio.

Verificar si el contenido de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) en el estero Huaylá se encuentran en los límites máximos permisibles para este tipo de ecosistemas.

Determinar acciones para prevenir, controlar y corregir los posibles efectos o impactos ambientales producidos por los metales pesados en el Estero Huaylá.

CAPÍTULO 2

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTAMINACIÓN MARINA

Por contaminación marina se entiende a la introducción de manera, directa o indirectamente, de sustancias o energía en el medio marino, resultando en efectos nocivos tales como daños a los recursos naturales, a la salud humana, afección a las actividades marinas, incluida la pesca, deterioro de la calidad de agua de mar y la reducción de los servicios ambientales de todo el compendio de los ecosistemas marinos. (GESAMP, 1991)². Los contaminantes marinos se originan en una amplia variedad de fuentes terrestres, incluidas la agricultura, el desarrollo comercial e industrial de las zonas situadas cerca de la costa y fuera de ella. (Falt, E., et al., 2007).

La primera imagen que se nos viene a la mente cuando pensamos en contaminación marina son los grandes desastres de vertidos de combustibles causados por accidentes marítimos. Sin embargo la creencia popular de la ilimitada autodepuración de los mares ha hecho que todo tipo de residuos y vertidos sean arrojados hacia el mar. Todos estos altamente contaminantes pero algunos más visibles que otros en la naturaleza. Residuos de plásticos, residuos domésticos y residuos industriales. Los casos menos visibles como lo son principalmente metales pesados, residuos de hidrocarburos, residuos radioactivos, en muchas ocasiones se manifiestan en forma de cadena nutritiva provocando mutaciones, enfermedades e incluso la muerte de la fauna marina.

² Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution (GESAMP), 1991, *REDUCING ENVIRONMENTAL IMPACTS OF COASTAL AQUACULTURE*, FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, Rome, Italy.

2.2 INVESTIGACIONES VARIAS REALIZADAS RESPECTO A SEDIMENTOS MARINOS

2.2.1 Sudamérica

Dentro del compendio de algunos estudios realizados en Sudamérica respecto a evaluación de metales pesados en sedimentos marinos existen investigaciones dirigidas a determinar, evaluar y relacionar el contenido de metales, ejemplos de dichas investigaciones se pueden nombrar la realizada en Panamá, cuya investigación se denominó “Evaluación de la Contaminación de Metales Pesados en los Sedimentos Marinos del Archipiélago de las Perlas, Golfo de Panamá³”, en este estudio solo se determinaron concentraciones de metales pesados (Zn, Cd, Pb Cu, Ni, Cr, Mn, Fe, entre otros), la investigación concluyo que existen concentraciones de metales pesados pero que estos no representarían un potencial peligro sobre el medio estudiado. En Venezuela se determinó la distribución de metales pesados en sedimentos superficiales del Orinoco Medio, en este estudio se determinó la concentración total de Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Cd, Pb en todas sus formas químicas y la relación de origen con las actividades realizadas en la zona de estudio. (Aristide M. et al. 2011). En Costa Rica se realizó una Evaluación físico-química de los Sedimentos en el Estero Tamarindo y sus Tributarios, Guanacaste⁴, en este estudio se evaluó las características físico químicas del estero en la cual se incluyó la determinación de metales pesados, esta investigación determinó que las actividades de las comunidades aledañas al estero ejercen un impacto negativo sobre la calidad de los sedimentos del estero.

³ GREANEY M, (2005), *An Assessment of heavy metal contamination in the marine sediments of Perlas Archipelago, Gulf of Panama*, School of Life Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, Reino Unido.

⁴ BRAVO F., PIEDRA G., PIEDRA L., 2008, *Evaluación Físicoquímica de los Sedimentos en el Estero Tamarindo y sus Tributarios, Guanacaste, Costa Rica*.

2.2.2 Ecuador

La costa ecuatoriana es una zona de transición entre el medio marino y el terrestre, siendo esta la razón de la complejidad de sus fenómenos naturales, difíciles de predecir y controlar, es una extensión con características ambientales propias, sus procesos biofísicos dependen de la interacción del aire, mar y tierra, creando condiciones ecológicas primitivas, que caracterizan un medio frágil a los efectos externos. La contaminación de la zona costera ha sido atribuida a desechos domésticos, residuos industriales y petróleo, en las poblaciones de la costa, las aguas servidas son eliminadas con diferentes tipos de tratamientos y en varias de las mismas sin ningún tipo de tratamiento.

En Ecuador se existen estudios sobre contaminación marina entre los cuales constan investigaciones relacionadas con efectos de los hidrocarburos sobre ecosistemas marinos, podemos citar investigaciones como la del “Efecto de la contaminación hidrocarburífera sobre la estructura comunitaria de macroinvertebrados bentónicos presentes en el sedimento del Estero Salado”⁵ en Guayaquil, otro estudio fue realizado en la provincia de Esmeraldas en donde se realizó el tema “Caracterización de las aguas y sedimentos del Rio Atacames” año 2002, donde se determinó contaminación de origen orgánico producido por las aguas servidas sin tratamiento proveniente de la ciudad. Entre otros antecedentes de contaminación marina en Ecuador existe un levantamiento de línea base en la provincia de El Oro realizado por el Programa de Manejo de Recursos Costeros del Ecuador 2006, en las que se considera el análisis de la calidad del agua de mar en el Estero Huaylá y Estero Santa Rosa mediante indicadores físico químicos y en comparación con criterios de calidad para la preservación de flora y fauna en aguas marinas y de estuarios.

2.3 SEDIMENTOS

Los sedimentos marinos son el depósito final de las sustancias producidas en las aguas superficiales y de aquellas introducidas al mar por procesos naturales y antrópicos.

⁵ CARDENAS M., 2010., *Efecto de la contaminación hidrocarburífera sobre la estructura comunitaria de macroinvertebrados bentónicos presentes en el sedimento del estero salado*, maestría en ciencias manejo sustentable de recursos bioacuáticos y medio ambiente, Universidad de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador.

Dependiendo de las variaciones físicas y químicas del ambiente de depositación, estos sedimentos pueden actuar como sumidero o fuente de una serie de sustancias que modifican las propiedades naturales de la columna de aguas y la trama trófica marina (VALDEZ J. SIFEDDINE A. (2009)) cita a (Alagarsamy, 2006; Buccolieri et al. 2006).

Por tal motivo, el conocimiento de las propiedades y composición de los sedimentos de fondo permite evaluar la condición de los ambientes marinos y reconocer eventuales perturbaciones derivadas de la acumulación de sustancias antropogénicas y naturales que pueden constituir riesgos para la salud del ecosistema.

Una parte importante del sedimento acumulado en el fondo del océano es producido en la capa de agua superficial, mediante la fotosíntesis, de manera que en los ambientes de alta productividad predomina la materia orgánica autóctona (generada en el mismo lugar). Otra parte puede ser originada sobre el continente y estar constituido, tanto de restos de minerales como de materia orgánica, principalmente vegetal. Los medios de transporte predominantes en el continente son los ríos y el viento. Existen diferencias químicas relacionadas con el origen de los sedimentos, que le confieren un grado de resistencia diferenciado a los procesos de transformación que actúan en el ambiente marino. (VALDÉS J. SIFEDDINE. 2009)

En el Ecuador se han realizado estudios de sedimentos marinos con la finalidad de ubicar recursos naturales como los áridos: arena, grava, conchilla, ahora que la industria de la construcción en el país está en auge. También se determinan los cambios que se producen en la composición granulométrica del lecho marino, originado por el material sedimentario que es aportado por los ríos, cuando se producen lluvias torrenciales. Esta información sirve para complementar la elaboración de las Cartas de Ayuda a la Navegación, que edita el Instituto Oceanográfico de la Armada (INOCAR). También la información obtenida es aplicada en la construcción de puertos pesqueros, petroleros, turísticos, así como en la construcción de estructuras para el reforzamiento de la línea costera. Más no se han hecho estudios con el fin de determinar posible contaminación por metales pesados en sedimentos marinos.

2.4 VALORACIÓN DE SEDIMENTOS

La valoración de sedimentos contaminados es difícil debido a la naturaleza compleja de la matriz de sedimento y a la exposición de los organismos acuáticos a los contaminantes por diversas vías de exposición.

Los sedimentos acuáticos son el mayor sumidero para los contaminantes persistentes, la biodisponibilidad de los cuales no puede ser determinada por análisis químicos o de campo por si solos.

Se ha encontrado concentraciones variables de metales pesados en varias matrices ambientales (aguas, organismos y sedimentos superficiales) en algunas áreas del Pacífico Sudeste, monitoreadas dentro del marco del Programa Coordinado de Investigación y Vigilancia de la Contaminación Marina en el Pacífico Sudeste (CONPACSE), y también en otras actividades de vigilancia de la contaminación marina regional (CPPS/PNUMA, 1988e y d). En general los valores altos reportados para algunos metales coinciden con áreas cercanas a vertimientos mineros en la costa y áreas donde se producen descargas municipales. En el Golfo de Guayaquil, en Ecuador el 75% del Zinc introducido al Golfo proviene de los ríos Babahoyo y Daule (Pérez, 1989). Existen también trazas contaminadas con diferentes metales pesados en los ríos monitoreados como es el Babahoyo y Daule.

2.5 METALES PESADOS

Los metales pesados son parte fundamental de las fuentes antropogénicas provenientes de desechos domésticos, agrícolas e industriales, los cuales son peligrosos para la biota marina, el hombre y el deterioro ambiental en general. Metal pesado es aquel que tiene una gravedad específica $> 5 \text{ gr/cm}^3$, presentan trazas relativamente elevados en los sedimentos superficiales en las zonas costeras alteradas por el hombre y guardan una

relación de su concentración con el tamaño de las partículas y la cantidad de materia orgánica sedimentarias, alterando el equilibrio ecológico y biogeoquímico del ecosistema (SADIQ M., 1992).

Las costas constituyen uno de los ecosistemas más sensibles a ser afectados, ya que los metales al entrar en contacto con la zona marina sufren procesos que junto con algunos factores ambientales, permiten su acumulación en los sedimentos. La biodisponibilidad de metales en sedimentos tiene una acción directa sobre algunas especies acuáticas.

2.5.1 Zinc

Elemento químico, Zn, número atómico 30 y peso atómico 65.37. Los usos más importantes del Zinc lo constituyen aleaciones y recubrimiento protector de otros metales. El hierro o el acero recubiertos con zinc se denominan galvanizados, y esto puede hacerse por inmersión del artículo en zinc fundido (proceso de hot-dip), depositando zinc electrolíticamente sobre el artículo como un baño chapeado (electro-galvanizado), exponiendo el artículo a zinc en polvo cerca de su punto de fusión (sherardizing) o rociándolo con zinc fundido (metalizado). (Water Treatment Solutions, LENNTECH, 2015).

En relación a la presente investigación el Zinc puede estar presente en revestimientos para buques mercantes, barcos y botes. Las pinturas que se aplican a las distintas partes de una nave marítima, tienen fines muy variados pero ninguna cumple con todas las condiciones (protección anticorrosión, anti-incrustaciones y resistencia alcalina) en una sola solución. Las pinturas están compuestas por tres ingredientes principales: pigmento, vehículo y disolvente, los pigmentos son partículas que determinan el color, ejemplos de pigmentos son: óxido de zinc, talco, plomo, aluminio y polvo de zinc. (Thorntoon J., 1992).

El zinc en las industrias metalmeccánica y metalúrgica se usa principalmente como elemento protector o anticorrosivo para otros metales (especialmente el hierro y el acero) a través de diferentes procedimientos:

El galvanizado o zincado en caliente por inmersión, es un proceso en el que el recubrimiento de metales ferrosos se hace por medio de la inmersión de las piezas en un baño de zinc fundido. La galvanización tiene como principal objetivo crear una película resistente a la corrosión entre el metal base y el medio ambiente. Esta técnica es utilizada principalmente en la industria de la construcción en materiales para techado, piezas para fachadas, canales de desagüe, etc.; en la industria automotriz en la fabricación de algunas partes de vehículos, baterías, etc.; y en el caso de los electrodomésticos se usa en productos como neveras o lavaplatos.(Llano C, 2007).

La aleación con otros metales es otro uso general del zinc. Las aleaciones más comunes son: El latón, es una aleación de cobre con un porcentaje de zinc que varía entre el 5 y el 50 por ciento y que en algunas ocasiones puede tener la adición de otros elementos como el níquel o el estaño. En frío, los lingotes obtenidos pueden transformarse en láminas de diferentes espesores, varillas, o cortarse en tiras que pueden estirarse para fabricar alambres. Además, en muchas ocasiones es un sustituto del bronce, usado para decoración, plomería, aplicaciones eléctricas o productos como cerraduras, válvulas, instrumentos musicales, etc. (Llano C, 2007).

Los derivados del zinc también tienen diferentes aplicaciones en varios sectores industriales: el óxido de zinc, conocido como zinc blanco, se usa en la fabricación de pinturas, como base de caucho, tintas para impresión, cosméticos, productos farmacéuticos, etc.; el sulfuro de zinc es utilizado en aplicaciones relacionadas con la electroluminiscencia, luces fluorescentes, pantallas para televisores y cuadrantes luminosos; y el cloruro de zinc es usado para preservar la madera y como fluido soldador. (Llano C, 2007).

2.5.2 Cobre

El cobre es un metal rojizo que ocurre naturalmente en rocas, el suelo, el agua y el aire. El cobre también ocurre naturalmente en plantas y animales. El cobre metálico puede ser fácilmente moldeado o forjado. Se puede encontrar cobre metálico en la moneda de 1 centavo de los EE.UU., en alambres y cables eléctricos y en algunas cacerías de agua. El cobre metálico también se encuentra en mezclas (llamadas aleaciones) con otros metales tales como latón y bronce. El cobre también se encuentra como parte de otros compuestos formando sales. Las sales de cobre ocurren naturalmente, pero también son manufacturadas. La sal de cobre más común es el sulfato de cobre. La mayoría de los compuestos de cobre son de color azul-verde. Los compuestos de cobre son usados comúnmente en la agricultura para tratar enfermedades de las plantas, como el moho, para tratar agua, y como preservativos para alimentos, cueros y telas. (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2002)

El cobre puede entrar al ambiente desde minas de cobre y de otros metales y desde fábricas que manufacturan o usan cobre metálico o compuesto de cobre. También puede entrar al ambiente a través de aguas residuales domésticas, la combustión de combustibles fósiles y desechos, la producción de madera, la producción de abonos de fosfato, y de fuentes naturales (por ejemplo, por polvo del suelo esparcido por el viento, volcanes, vegetación en descomposición, incendios forestales y del rocío de agua de mar). El cobre en el suelo se adhiere firmemente a materia orgánica y a minerales. El cobre que se disuelve en agua se une rápidamente a partículas suspendidas en el agua. El cobre generalmente no entra al agua subterránea. El cobre que es transportado por partículas emitidas por fundiciones y plantas que procesan minerales regresa al suelo por la gravedad o por la lluvia o nieve. El cobre no se degrada en el medio ambiente (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2002).

El cobre es un compuesto biosida que genera una cubierta tóxica sobre la superficie y evita el asentamiento de algas e invertebrados. (BUSCHMANN, 2001).

Entre los orígenes antrópicos del cobre se menciona la industria minera, la industria metalúrgica, compuestos de cobre utilizados en plaguicidas, pigmentos de determinadas pinturas, residuos eléctricos y electrónicos, cables, colorantes y como catalizadores en soluciones galvanoplásticas. (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2002).

2.5.3 Plomo

Es un elemento químico, Pb, número atómico 82 y peso atómico 207.19. El plomo es un metal pesado (densidad relativa, o gravedad específica, de 11.4 a 16°C (61°F)), de color azulado, que se empaña para adquirir un color gris mate.

Este metal no es esencial para los seres vivos, sin embargo, existe en todos los tejidos y órganos de los mamíferos. Se presenta en dos estados de oxidación Pb^{+2} y Pb^{+4} , siendo el primero el que predomina en el ambiente acuático. En el agua de mar se encuentra como $PbCl_2$ (43%), $PbCO_3$ (42%), $Pb(OH)_2$ (9%) (Villanueva S. Botello A. (1992)), cita a (Whitfield et al. 1981), así mismo algunos compuestos sulfurosos se forman con este metal en condiciones anaeróbicas en los sedimentos marinos.

La retención de plomo en sedimentos está determinada por dos procesos dominantes: el primero es que el metal se adsorbe a la matriz del sedimento como ion fácilmente intercambiable y el segundo que el metal se adsorbe con una alta afinidad a sitios específicos en la matriz del sedimento. El segundo proceso hace que el metal este fuertemente enlazado a la fase sólida del sedimento. El plomo en la mayoría de los casos, su movilidad se ve bastante limitada en suelos y aguas subterráneas debido a un intercambio catiónico o adsorción sobre la superficie de los granos minerales.

2.5.4 Cadmio

Es un elemento químico relativamente raro, símbolo Cd, número atómico 48; tiene relación estrecha con el zinc, con el que se encuentra asociado en la naturaleza. Es un metal dúctil, de color blanco con un ligero matiz azulado. Es más blando y maleable que el zinc, pero poco más duro que el estaño. Peso atómico de 112.40 y densidad relativa de 8.65 a 20°C (68°F). Su punto de fusión de 320.9°C (610°F) y de ebullición de 765°C (1410°F) son inferiores a los del zinc.

Es un elemento no esencial cuyas propiedades químicas son intermedias entre el zinc y el mercurio. En aguas costeras y estuarinas una alta proporción de este metal se encuentra asociado a partículas formando complejos (Villanueva S. Botello A. (1992)), cita a (MacKay 1983). Las principales fuentes de cadmio en ambientes acuáticos son debidas al lavado de los suelos agrícolas y a las descargas de la minería y la industria. Otro origen importante son los desechos municipales y los lodos de las plantas de tratamiento. Las principales aplicaciones del Cadmio se pueden agrupar en cinco categorías, (Albert L., 1997):

- Galvanizado de acero, por sus propiedades anticorrosivas
- Como estabilizador de policloruro de vinilo (PVC)
- Como pigmento en plásticos y vidrio
- Material de electrodos en baterías de Cadmio y Níquel
- Componente de diversas aleaciones

Su presencia en ambientes marinos disminuye la capacidad de sobrevivencia de larvas y estadíos juveniles de peces, moluscos y crustáceos (Villanueva S. Botello A. (1992)), cita a (Forstner y Wittman 1979).

En ecosistemas acuáticos el Cadmio puede bioacumularse en mejillones, ostras, gambas, langostas y peces. La susceptibilidad al Cadmio puede variar ampliamente entre organismos acuáticos. Organismos de agua salada se sabe que son más resistentes al envenenamiento por Cadmio que organismos de agua dulce. Animales que comen

o beben Cadmio algunas veces tienen la presión sanguínea alta, daños del hígado y daños en nervios y el cerebro.

La razón por la cual fueron escogidos estos metales pesados (Zn, Pb, Cd, Cu), es porque estos son considerados como los más representativos en contaminación por metales pesados en cualquier ecosistema. El análisis de los metales pesados Zn, Cd, Pb y Cu se han convertido en un problema mundial dada a la gran utilidad que le ha dado el ser humano en la fabricación de bienes de consumo, en relación al Pb y al Cd, estos siempre se han utilizado como aditivos de lubricantes de automotores y de embarcaciones, estos contaminantes llegan hacia el mar de forma directa o a través de la descarga de aguas residuales de la ciudad de Machala.

La importancia de enfocarse a los metales pesados es porque los residuos de los mismos tienen el efecto de bioacumulación en los organismos vivos lo cual para la zona de estudio es muy significativo ya que de toda esta zona se extraen la mayoría de mariscos como concha, cangrejos, jaibas y mejillones que se consumen en la Provincia de El Oro, pudiendo afectar a la salud de los seres humanos.

Los metales pesados al ser considerados como tóxicos y bioacumulativos presentan un gran riesgo para la salud humana y afección al medio ambiente ya que se ha demostrado científicamente que, además de causar algunos de los problemas ambientales más graves, la exposición a metales pesados en determinadas circunstancias es la causa de la degradación y muerte de vegetación, ríos, animales, e incluso de daños directos en el hombre.

2.6 VALORES REFERENCIA PARA CALIDAD DE SEDIMENTOS MARINOS

Cabe recalcar que en el Ecuador no existe una normativa referente que nos indique los límites máximos permisibles de contaminantes en sedimentos marinos, la legislación

existente es referente para descarga de efluentes: recurso agua, en este caso los considerados son los Criterios de calidad de aguas para la preservación de flora y fauna en aguas marinas y de estuarios presentes en el Libro VI, Anexo 1 del TULAS.

Tabla 1: Criterios de calidad admisibles para la preservación de flora y fauna en aguas dulces, frías, cálidas y en aguas marinas y de estuario

Parámetros	Expresados como	Unidad	límite máximo permisible		
			agua fría dulce	agua cálida dulce	agua marina y de estuario
Zinc	Zn	mg/l	0,18	0,18	0,17
Cadmio	Cd	mg/l	0,001	0,001	0,005
Plomo	Pb	mg/l	-----	-----	0,01
Cobre	Cu	mg/l	0,02	0,02	0,05

Fuente: Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio del Ambiente, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, 2013.

2.7 METALES PESADOS EN SEDIMENTOS MARINOS

Existen concentraciones naturales de metales pesados en la mayoría de sedimentos debido a la meteorización y erosión natural del suelo. Las actividades humanas hacen que se incremente los niveles de fondo de estos contaminantes que tienen efectos perjudiciales sobre el medio ambiente. (Herut et al, 1993).

Existen tres posibles mecanismos por los cuales los metales traza pueden ser absorbidos por sedimentos marinos y materia en suspensión:

- Adsorción físico-química de la columna de agua
- Absorción biológica por materia orgánica o de los organismos
- Acumulación de metal enriquecido por sedimentación o arrastre.

2.8 METALES PESADOS: ORIGEN, TOXICIDAD Y BIOACUMULACIÓN

En los sistemas acuáticos los metales son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos. Es así que el origen natural depende de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que conforman el mismo (Adriano D, 1986). Mientras que el origen antropogénico procede de la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados. Las aguas residuales de origen doméstico también son portadoras de metales pesados mediante las excretas humanas, restos de alimentos, agua de lavado, entre otras.

Los metales, en cantidades mínimas o trazas, pueden ejercer efectos positivos sobre los seres vivos. Algunos de ellos en determinadas concentraciones, siempre menores al 0,01% de la masa total del organismo, son elementos esenciales para la vida y así el V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn lo son para el hombre (Wittmann G., 1981; Carson B. et. al., 1986; Brown P. et. al., 1987; Anderson R., 1989). No obstante, pequeñas variaciones de sus concentraciones, pueden producir efectos nocivos, a veces graves, crónicos e incluso letales sobre los seres vivos.

La bioacumulación consiste en la capacidad de los organismos de acumular selectivamente contaminantes en sus tejidos, respecto de las concentraciones existentes en el medio en que habitan (The Royal Society, 1979; International Program on Chemical Safety (IPCS), 1998). La acumulación de metales pesados por organismos marinos es un proceso complejo donde intervienen una serie de mecanismos internos y externos que juegan un papel determinante, tales como: la talla de los organismos (Cossa D., et al., 1979), la composición bioquímica y factores genéticos (Frazier J., et al., 1985), los ciclos de desove que afectan la condición y el peso (Lobel P. y D. Wright, 1982), la biodisponibilidad del metal, la temperatura y la salinidad del medio acuático.

CAPÍTULO 3

3 METODOLOGÍA

3.1 ÁREA DE ESTUDIO

3.2 ESTERO HUAYLÁ

El estero Huaylá nace en el barrio ocho de noviembre de la ciudad de Machala, llega hasta el mar por la parte sur de Pto. Bolívar.

El Estero Huaylá está ubicado al suroeste del cantón Machala, Provincia de El Oro, Ecuador, cuyas coordenadas UTM-WGS84 de ubicación son 17M 611582.98 mE, 9638286.03 mS. Desemboca en un estero más amplio y profundo, el estero Santa Rosa, que separa la parte continental del cantón Machala de la isla Jambelí perteneciente al archipiélago del mismo nombre; el área adyacente al estero Huaylá está altamente intervenida.

Constituye el límite natural sur de expansión del área urbana de Puerto Bolívar y de la ciudad de Machala. Tiene una extensión aproximada de 4,24 Km. con un ancho que fluctúa entre un mínimo de 50 m y un máximo de 94 m. Cuenta con una profundidad de promedio de 10 m, hasta la altura del Yatch Club y decrece gradualmente hasta 1.5 m. aguas arriba en marea alta a la altura del Muelle Comunitario Huaylá. Las aguas estuarinas del estero Huaylá están influenciadas por las mareas siendo sus variaciones de marea de 3,30 m. aunque en su cogollo ésta disminuye debido a la sedimentación como consecuencia de los rellenos de solares a que está severamente sometido y a los depósitos de toda clase de material de desecho que en su ribera izquierda (contra la corriente) se producen.

3.3 DELIMITACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

Se determinó el área de estudio de acuerdo a las zonas del estero más influenciadas por la población y sus actividades.

Ilustración 1: Distribución de Estaciones de Muestreo en el Estero Huaylá, Puerto Bolívar



Fuente: Google Earth, 2015.

El área de estudio tiene una longitud aproximada de 2,71 Km, cada estación estuvo ubicada aproximadamente 400 m una de la otra.

Tabla 2: Coordenadas de ubicación de los puntos de muestreo, Estero Huaylá. Puerto Bolívar, 2015

COORDENADAS UTM-ESTERO HUAYLÁ			
ESTACIONES	X	Y	ZONA
PUNTO 1	612497	9639674	17M
PUNTO 2	611846	9639207	17M
PUNTO 3	611748	9638577	17M
PUNTO 4	611583	9638286	17M
PUNTO 5	611226	9638351	17M
PUNTO 6	610829	9638136	17M

Fuente: Los autores

3.4 INTENSIDAD DE MUESTREO

En total se determinaron 6 estaciones de muestreo con 2 réplicas por estación. Se realizó un muestreo semanal durante un periodo de 4 semanas.

3.5 TOMA DE MUESTRAS

El procedimiento planteado por los autores para la toma de muestras fue el siguiente:

Materiales:

- Fundas zip Lock, capacidad 1 Kg
- Tuvo PVC: 8cm diámetro, 3 metros de longitud
- Guantes de caucho
- Botas de caucho
- GPS

3.6 PROCEDIMIENTO

Se determinó los puntos de muestreo de acuerdo a las zonas del estero más influenciadas por la población y sus actividades.

Se procedió a la toma de muestra, transportándonos por medio de una embarcación.

Previamente se identificó las fundas zip-lock en las que se pusieron las muestras y tomamos las coordenadas del sitio.

La extracción de la muestras se realizó introduciendo 25 a 30 cm un extremo del tubo de PVC en lecho del estero Huaylá extrayendo aproximadamente unos 600 gramos de sedimento marino.

Procedemos a almacenar la muestra en un contenedor con hielo para la conservación de las muestras.

3.7 TIPO DE DETERMINACIÓN

Dentro de los estudios de contaminación de metales pesados en ecosistemas acuáticos, los sedimentos constituyen un material fundamental para conocer el grado de contaminación para una zona determinada. En sedimentos se puede realizar dos tipos

de determinaciones: la **concentración total de metales**, que proporciona una evaluación del nivel de contaminación y la especiación **o estudio de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal**. Esta última nos proporciona información respecto a la biodisponibilidad en determinadas condiciones medioambientales. Las diferentes formas químicas de metales tienen un comportamiento distinto con respecto a la removilización y la biodisponibilidad.

La presente investigación determinó la concentración total de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) en los sedimentos marinos del Estero Huaylá. Las 6 estaciones distribuidas a criterio de los autores se establecieron en la desembocadura de aguas residuales mixtas, desembocadura de aguas residuales de camaroneras y áreas cercanas a las actividades antrópicas.

3.8 TRATAMIENTO DE LA MUESTRAS

Para el tratamiento de la muestra nos basamos en los métodos estandarizados para la examinación de agua y aguas residuales, **Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 2012**⁶. La digestión de las muestras se realizó por **Nitric Acid Digestion N^o 3030E**, cuyo procedimiento fue el siguiente:

Materiales y equipos:

- Vasos esterilizados, capacidad 120 ml
- Paletas
- Recipientes plásticos, capacidad 50 gr.
- Vasos de precipitación, capacidad 100 ml
- Matraz Erlenmeyer, capacidad 250 ml
- Piceta
- Embudos de separación

⁶ RICE, E., BAIRD, R., EATON, A., CLESCERI, L., 2012, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater Nitric Acid Digestion N^o 3030E, American Public Health Association, Washington, DC, USA.

- Papel filtro
- Pipeta, capacidad 20 ml, 10 ml, 5 ml.
- Tubos digestores
- Micropipeta
- Balanza
- Centrifuga
- Microondas
- Polarógrafo AMEL, 433.
- Tubo de polipropileno, capacidad 15 ml
- Gradilla
- Balón de aforo, 100 ml
- Agua destilada

Reactivos:

- Ácido Nítrico, HNO₃, 65%
- Nitrato de Potasio, KNO₃, 1 molar
- Ácido Ascórbico
- Solución Patrón, Zn, Cd, Pb, Cu a 2500 ppm

Procedimiento:

- Pesamos 3,6 gramos de muestra de sedimento
- Se colocó la muestra de sedimento previamente pesada en el tubo digestor
- Se adicionó 5 ml de Ácido Nítrico en el digestor junto con la muestra
- Se adicionó 5 ml de agua destilada, a través de las paredes del tubo digestor
- Se colocó los tubos dentro del microondas y se ejecutó el comando digestión de sedimentos.
- Se procedió a realizar a filtrar la muestra de sedimento en los matraces Erlenmeyer, utilizando los embudos y papel filtro
- Se colocó la muestra filtrada en los vasos esterilizados de 120 ml
- Se aforó la muestra en un balón de aforo de 100 ml
- Se colocó la muestra aforada en vasos esterilizados de 120 ml
- Se colocó 12 ml de la muestra en un tubo de polipropileno para centrifuga

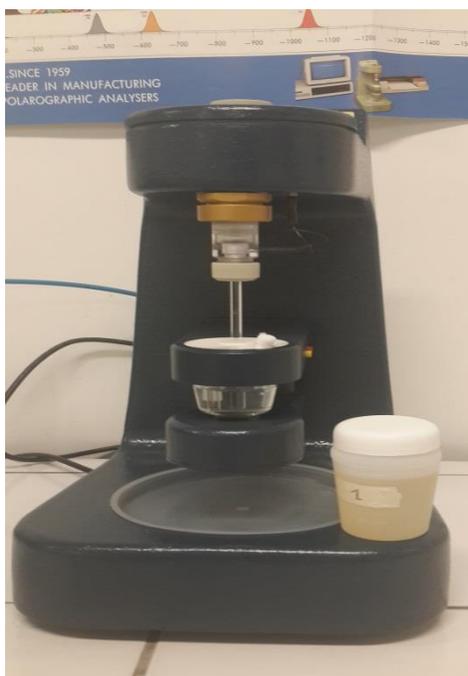
- Se procedió a centrifugar por 5 min a 6000 rpm
- Se procedió a realizar el análisis de la muestra en el Polarógrafo

3.9 ANÁLISIS DE LA MUESTRAS

3.10 DETERMINACIÓN DE Zn, Cd, Pb y Cu, por VOLTAMETRÍA (ANODIC-STRIPPING-VOLTAMMETRY).

Para determinar la presencia de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) por Voltametría en los sedimentos marinos del Estero Huaylá, se utilizó el equipo de polarografía AMEL (MODELO 433).

Ilustración 2: Equipo de Polarografía AMEL-433



Fuente: Los autores, 2014.

La Voltametría es una técnica analítica basada en la medida de la corriente que fluye a través de un electrodo sumergido en una solución que contiene compuesto electro-activos, mientras que se impone un potencial de exploración. El electrodo de trabajo

puede ser un sólido: oro, platino, carbono, vítreo o formado por una gota de mercurio que cuelga de la punta del capilar del Polarógrafo. (Protti, P., 2001)⁷.

El electrodo de mercurio es colocado en una solución de iones a determinarse, posteriormente es sometido a una carga con un potencial entre -1.0 y -1.2 V dependiendo del tipo de análisis.

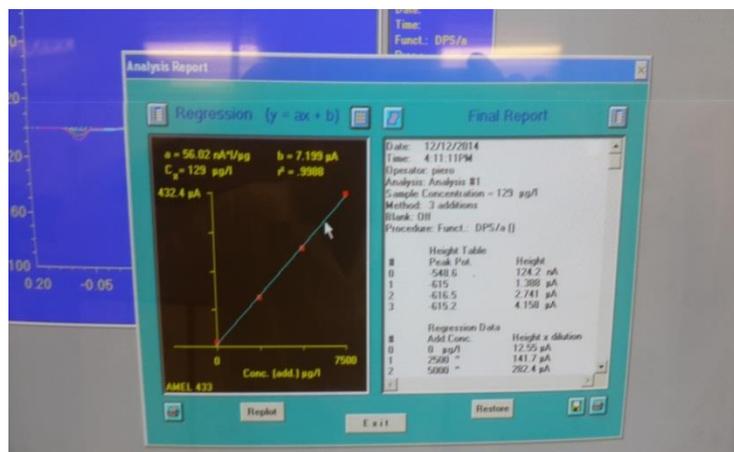
El campo eléctrico atrae los iones positivos de los metales que son reducidos sobre la superficie de la gota de mercurio. Los metales en estudio forman aleaciones con el mercurio y se disuelven en el mismo.

Durante este proceso se produce una agitación para permitir una más eficiente concentración de los metales en la gota de mercurio, se deja en reposo por varios minutos para permitir que la solución se mantenga estática. Luego se barre anódicamente el potencial mientras se registra la corriente, la curva resultante de la corriente contra el tiempo se denomina voltamperograma anódica. (Basil, H., Galen, W., 1997).

Para la determinación de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) de los sedimentos marinos del estero Huaylá, se utilizó 0.2 ml de muestra, seguido de 20ml de soporte (Nitrato de Potasio), se procedió a colocar la muestra en el Polarógrafo y se inició la marcha. Hay que tomar en cuenta que el método es automático, se debe realizar las tres adiciones de solución patrón Zn, Cd, Pb, Cu a 2500ppm, cuando el equipo lo advierta. El programa que se utilizó es el AMEL 433 (controlador del equipo).

⁷ PROTTI P. Introducción a la moderna Voltametría y Polarografía. AMEL Instrumentos. Italia. 2001

Ilustración 3: Voltamograma



Fuente: Los autores, 2014.

3.11 TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Se calcula la concentración del analito añadido después de cada adición de solución patrón, con la siguiente ecuación:

Ecuación 1

$$CA = \frac{V_{st} * C_{st}}{V_x}$$

Ecuación 1. Concentración del analito

Dónde:

V_{st} : el volumen en ml

C_{st} : concentración de la solución estándar

V_x : es el volumen de la muestra.

También se calcula el factor de dilución (d) después de cada adición mediante la Ecuación 2:

$$d = \frac{V_{tot}}{V_x} = \frac{V_x + V_{st} + V_r}{V_x}$$

Ecuación 2. Factor de dilución

Dónde:

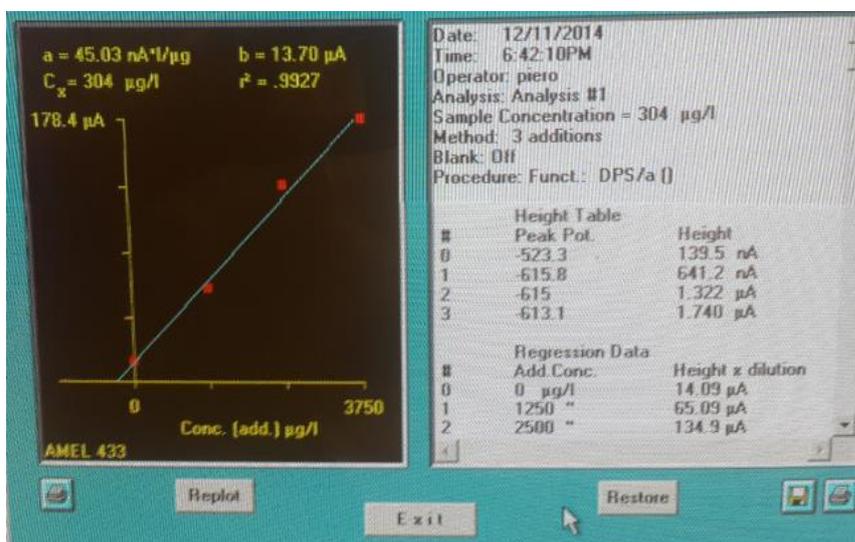
V_x = volumen de la muestra

V_{st} = es el volumen de la solución estándar añadida cada vez, por ejemplo: Cd, Zn, Pb y Cu 2500 ug/l

V_r = es el volumen de añadir disolvente más el electrólito de soporte por ejemplo: KNO₃.

La altura de cada curva o pico se multiplica el factor de dilución relativa, se obtuvo de esta manera una altura corregida. El informe final es un gráfico de la concentración añadida y la altura corregida.

Ilustración 4: Concentración Añadida, Altura Corregida



Fuente: Los autores

El intercepto negativo en el eje de abscisas de la gráfica, devolverá la concentración de la muestra. Este procedimiento permite compensar la dilución de la solución de muestra después de cada adición de volumen de la solución estándar, multiplicando la altura del pico para el factor de dilución y se puede utilizar sólo en el rango lineal de la relación entre la concentración y la altura del pico.

Se considera la relación lineal entre la concentración y el pico de altura se usó la Ecuación 3:

$$h = K * C$$

Ecuación 3. Relación Lineal

Dónde:

H = es la altura del pico

C = es la concentración de analito

K = constante

Después de cada adición el aumento de la altura del pico en consecuencia de la creciente en la concentración total de analito, C. La última varía de la siguiente manera,

Ecuación 4:

$$C = \frac{Vx * Cx}{Vtot} + \frac{Vst * Cst}{Vtot}$$

Ecuación 4. Concentración total del Analito

Vtot = es el volumen total después de cada adición

La altura máxima relación / concentración se hace con respecto a la Ecuación 5:

$$h = K * \left(\frac{Cx+Vx}{Vtot} + \frac{Cst+Vst}{Vtot} \right)$$

Ecuación 5. Altura máxima relación

Multiplicando ambos miembros por $Vtot / Vx$ se usa la Ecuación 6:

$$h * \frac{Vtot}{Vx} = K * \left(Cx + \frac{Cst+Vst}{Vx} \right)$$

Ecuación 6. Multiplicación de terminos

Que sobre la base de la Ecuación 7:

$$h * d = K * Cx + K * Ca$$

Ecuación 7

Estableciendo $h = 0$, la Ecuación 7 se convierte en Ecuación 8:

$$0 = Cx + C'a$$

$$Cx = -C'a$$

Ecuación 8

Donde;

$C'a$ es el intercepto negativo de abscisas y corresponden a la concentración desconocida, Cx .

3.12 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

3.13 CONSTRUCCIÓN DE LA BASE DE DATOS

Para la determinación de metales pesados (Zn, Cd, Pb y Cu) de los sedimentos marinos del Estero Huaylá, Pto Bolívar, Machala, los datos obtenidos del análisis de las muestras a través del Software AMEL 433 TRACE ANALYSER, nos dio resultados en μA , luego para obtener las concentraciones en ppb, se procede a ingresar los datos obtenidos en una hoja de cálculo estandarizada por el laboratorio, en el cual ya se toma en cuenta todas las ecuaciones para el cálculo de concentraciones de metales pesados.

3.14 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

El Análisis de Componentes Principales (ACP) es una técnica estadística de síntesis de la información, o reducción de la dimensión (número de variables). El objetivo de este tipo de análisis es reducir un banco de datos perdiendo la menor cantidad de información posible. (Terrádez M., 2003).

3.15 CLUSTER ANÁLISIS

El Análisis Cluster es una técnica analítica multivariante o llamada también análisis de conglomerado, este método permite identificar y estudiar aglomeraciones entre los elementos de un conjunto de datos basándose en la similaridad o distancia existente entre ellos. (Fuentes, S., 2011).

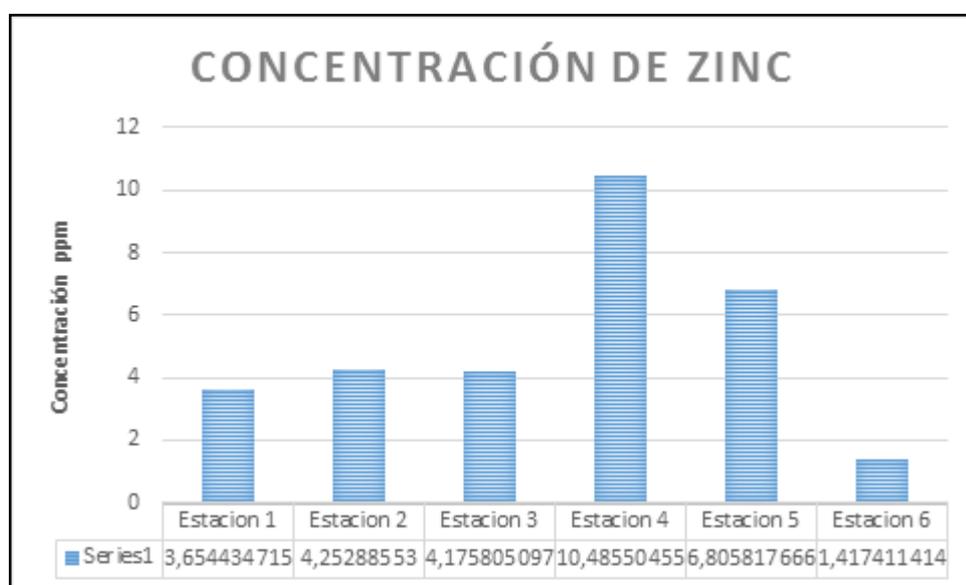
CAPÍTULO 4

4 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS (Zn, Cd, Pb, Cu) POR ESTACIONES DE MUESTREO

4.1.1 CONCENTRACIÓN DE ZINC (Zn)

Ilustración 5: Concentración de Zinc por estación de muestreo



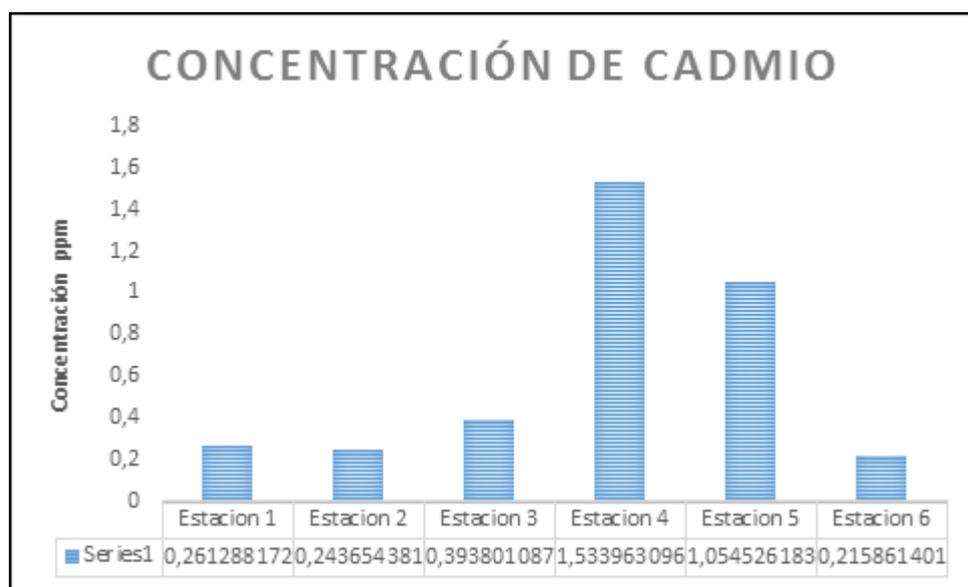
Fuente: Los autores

La presente gráfica representa los niveles de concentración de Zn en ppm, los niveles más altos de concentración se encuentran en las estaciones 4 y 5, esto posiblemente se debe a la presencia de viviendas que arrojan todo tipo de desperdicios que incluyen residuos de baterías, latón, herramientas de construcción, partes de automóviles, recubrimiento de soporte de viviendas y principalmente la degradación de revestimiento de embarcaciones que se cubren de pinturas en base a óxidos de zinc por sus propiedades anticorrosivas.

El nivel más bajo de concentración se encontró en la estación 6, posiblemente debido a la cercanía que tiene esta estación con la desembocadura del estero Huaylá que confluye con las aguas del Archipiélago de Jambelí, la misma que en las horas de cambio de marea arrastra sedimentos disminuyendo las concentraciones de este metal probablemente por dilución.

4.1.2 CONCENTRACIÓN DE CADMIO (Cd)

Ilustración 6: Concentración de Cadmio por estación de muestreo

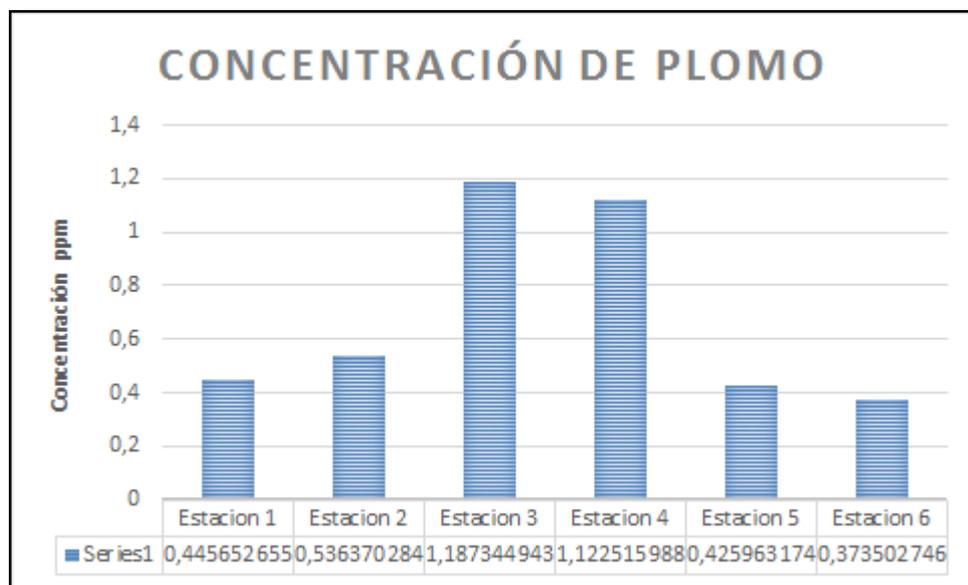


Fuente: Los autores

La presente grafica representa los niveles de concentración de cadmio en ppm, se encuentran en mayor presencia en las estaciones 3, 4 y 5, posiblemente se deba a los residuos sólidos arrojados en esa zona de las estaciones que incluye residuos de plásticos y vidrios que contienen pigmentos de cadmio, degradación de soporte de viviendas cubiertas de galvanizado de acero-cadmio, residuos de baterías que contienen electrodos Cadmio-Níquel, el nivel más bajo de Cd se encuentra en la estación 6 se intuye que esta concentración disminuye con la confluencia de interacción de las aguas entre el Archipiélago de Jambelí y Estero Huaylá.

4.1.3 CONCENTRACIÓN DE PLOMO (Pb)

Ilustración 7: Concentración de Plomo por estación de muestreo



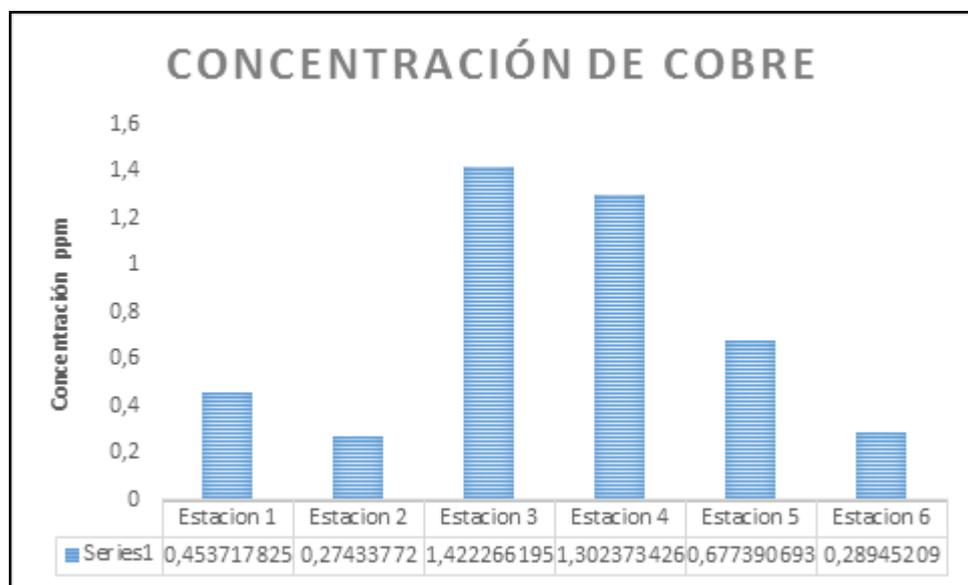
Fuente: Los autores

El siguiente gráfico representa las concentraciones de plomo en ppm, en lo que se puede diferenciar las estaciones que mayor concentración de este metal pesado tiene, en este caso las estaciones 3,4 son las que representan un mayor nivel de presencia de plomo, posiblemente debido a los residuos depositados en el área de dichas estaciones que incluyen, residuos de aceites lubricantes usados, residuos de combustibles producidos en las estaciones de abastecimiento, recubrimiento de estructuras con pinturas en base a sales de plomo, materiales de pesca (plomos para pesca), residuos de construcción.

La estación 6 presenta una menor concentración repitiendo la tendencia de baja concentración que tienen otros metales y que se le atribuye a la confluencia de interacción de las aguas entre el Archipiélago de Jambelí y Estero Huaylá.

4.1.4 CONCENTRACIÓN DE COBRE (Cu)

Ilustración 8: Concentración de Cobre por estación de muestreo



Fuente: Los autores

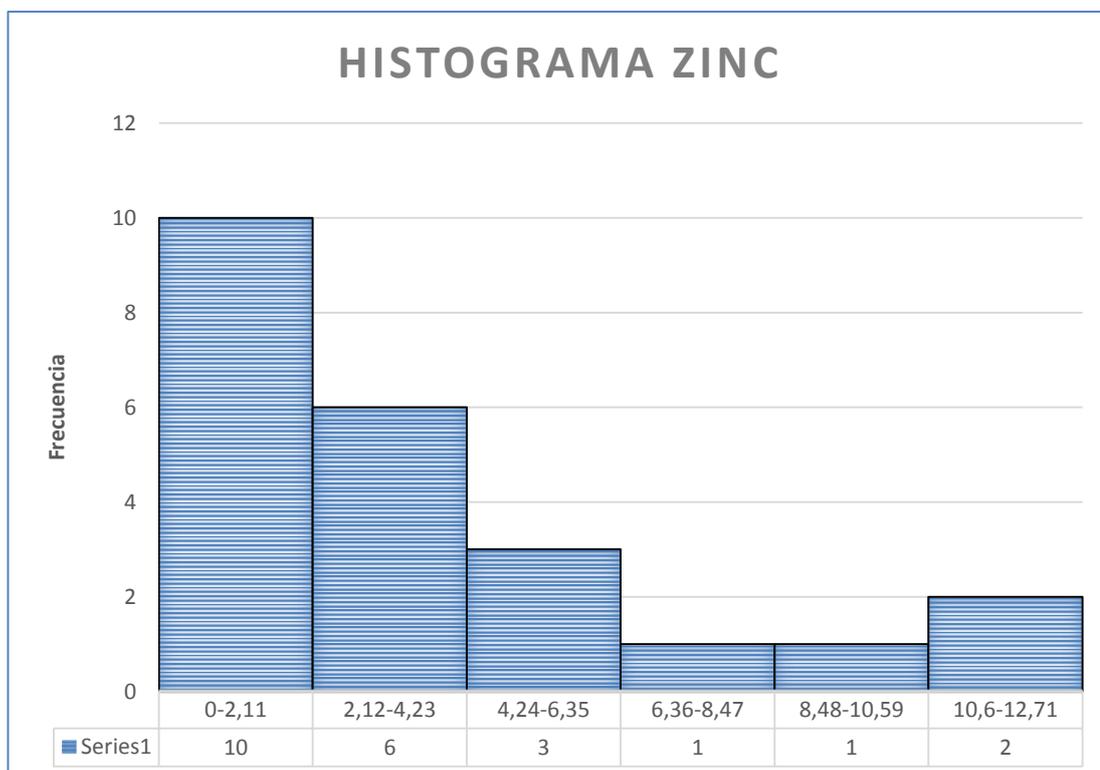
En el presente gráfico se observa las concentración de cobre en ppm en los diferentes puntos o estaciones de muestreo, en las que se puede distinguir a las estaciones con mayor concentración de este metal entre las cuales están la estación 3 y 4, estas concentraciones posiblemente se deben a la influencia de la actividad camaronera que con el intercambio de agua de piscinas descarga toda el agua residual hacia el estero, un compuesto usado en las camaroneras para el control de parásitos y microorganismos es el sulfato cúprico, otras posibles fuentes de cobre son los residuos generados por la zona poblada y que son arrojados hacia el estero, como residuos eléctricos y electrónicos, residuos de cables y galvanizado en soporte de muelles y viviendas.

Se sigue presentando la tendencia de baja concentración del metal pesado posiblemente atribuido a la confluencia de interacción de las aguas entre el Archipiélago de Jambelí y Estero Huaylá.

4.2 FRECUENCIA DE CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS ENTRE ESTACIONES DEL ESTERO HUAYLÁ

4.2.1 HISTOGRAMA DEL ZINC (Zn)

Ilustración 9: Histograma de Zinc

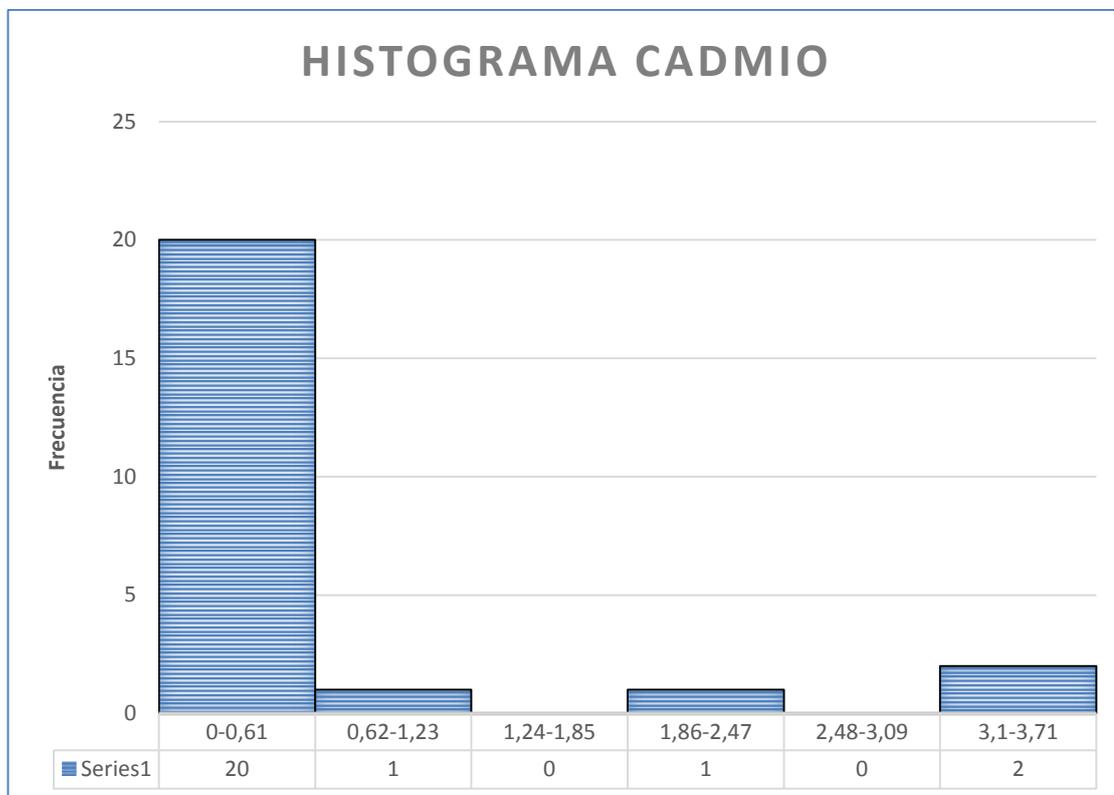


Fuente: Los autores

En el presente Histograma se puede observar que la gran mayoría de muestras con contenido de Zinc se encuentran ubicadas en el rango desde 0.1ppm a 2.11ppm, con una frecuencia de 10 muestras presentes en el rango dado, mientras que las muestras ubicadas entre el rango de 2.12 ppm a 12.71 ppm se encuentran en mayor número. En verificación del cumplimiento de los límites máximos permisibles para la preservación de flora y fauna en aguas marinas y de estuarios, el Zinc tiene un valor límite permisible de 0.17 ppm, lo cual no se cumple en el 100% del total de las muestras analizadas.

4.2.2 HISTOGRAMA DEL CADMIO (Cd)

Ilustración 10: Histograma de Cadmio

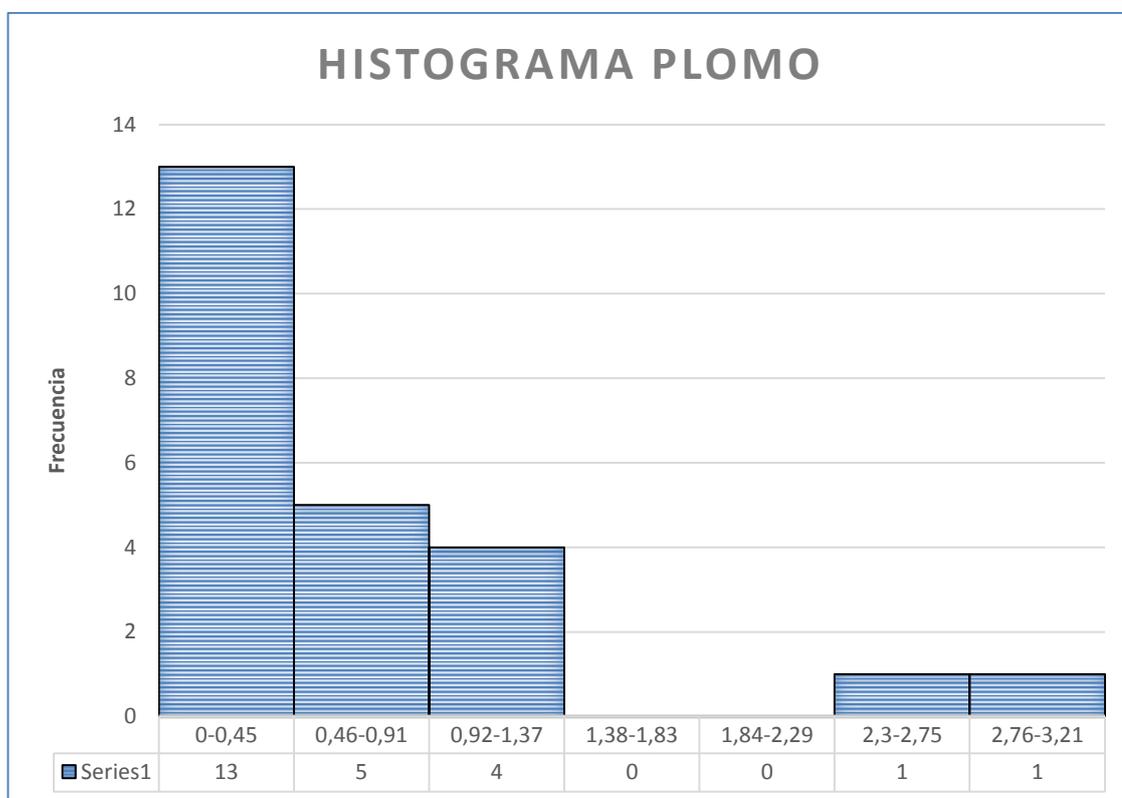


Fuente: Los autores

En el presente Histograma se puede observar que la mayor cantidad de muestras con contenido de Cadmio se encuentran ubicados en un rango desde 0,1 ppm a 0.61 ppm con una frecuencia de 20 muestras presentes dentro del rango dado, mientras que las muestras que se encuentran en menor frecuencia se encuentran entre los rangos de 0.62 ppm a 3.71 ppm. Al comparar los resultados de las muestras con el límite permisible de concentraciones de metales pesados del libro VI anexo 1 para la preservación de flora y fauna en aguas marinas y de estuario, Cadmio 0.005ppm, se puede observar que los valores de las concentraciones obtenidas en un 100% se encuentran sobre el límite permisible.

4.2.3 HISTOGRAMA DEL PLOMO (Pb)

Ilustración 11: Histograma de Plomo

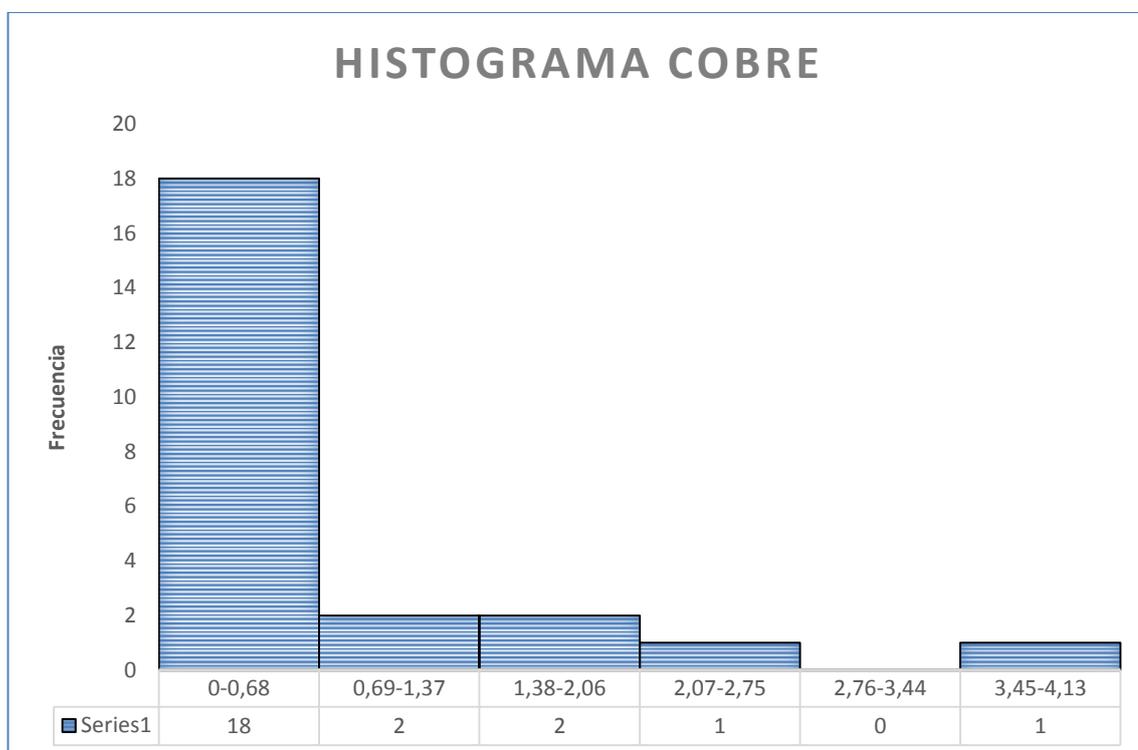


Fuente: Los autores

En el presente Histograma se puede observar que la mayor cantidad de muestras con contenido de Plomo se encuentran ubicados en un rango desde 0,1ppm a 0.45 ppm con una frecuencia de 13 muestras presentes dentro del rango dado, mientras que las muestras que se encuentran en menor frecuencia se encuentran entre los rangos de 0.46ppm a 3.21ppm. Al comparar los resultados de las muestras con el límite permisible de concentraciones de metales pesados del libro VI anexo 1 para la preservación de flora y fauna en aguas marinas y de estuario, Plomo 0.01 ppm, se puede observar que los valores de las concentraciones obtenidas en un 100% se encuentran sobre el límite permisible.

4.2.4 HISTOGRAMA DEL COBRE (Cu)

Ilustración 12: Histograma de Cobre

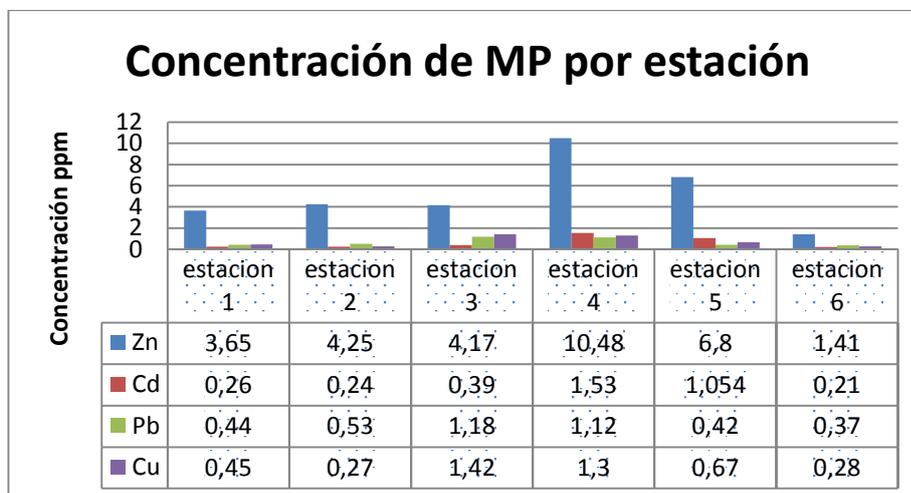


Fuente: Los autores

En el presente Histograma se puede observar que la mayor cantidad de muestras con contenido de Cobre se encuentran ubicados en un rango desde 0,1 ppm a 0.68 ppm con una frecuencia de 18 muestras presentes dentro del rango dado, mientras que las muestras que se encuentran en menor frecuencia se encuentran entre los rangos de 0.69ppm a 4.13ppm. Al comparar los resultados de las muestras con el límite permisible de concentraciones de metales pesados del libro VI anexo 1 para la preservación de flora y fauna en aguas marinas y de estuario, cobre 0.05 ppm, se puede observar que los valores de las concentraciones obtenidas en un 100% se encuentran sobre el límite permisible.

4.3 CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS POR ESTACIÓN DE MUESTREO

Ilustración 13: Concentración de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) por estación de muestreo



Fuente: Los autores

En la presente gráfica se puede observar que la concentración de Zinc en la estación 4 presenta la más alta concentración con 10,48 ppm, las concentraciones registradas en el resto de las estaciones fueron: E1: 3,65 ppm, E2: 4,25 ppm, E3: 4,17 ppm, E5: 6,8 ppm y E6: 1,41 ppm, siendo las concentraciones de Zinc las relativamente más alta con respecto al resto de metales pesados estudiados.

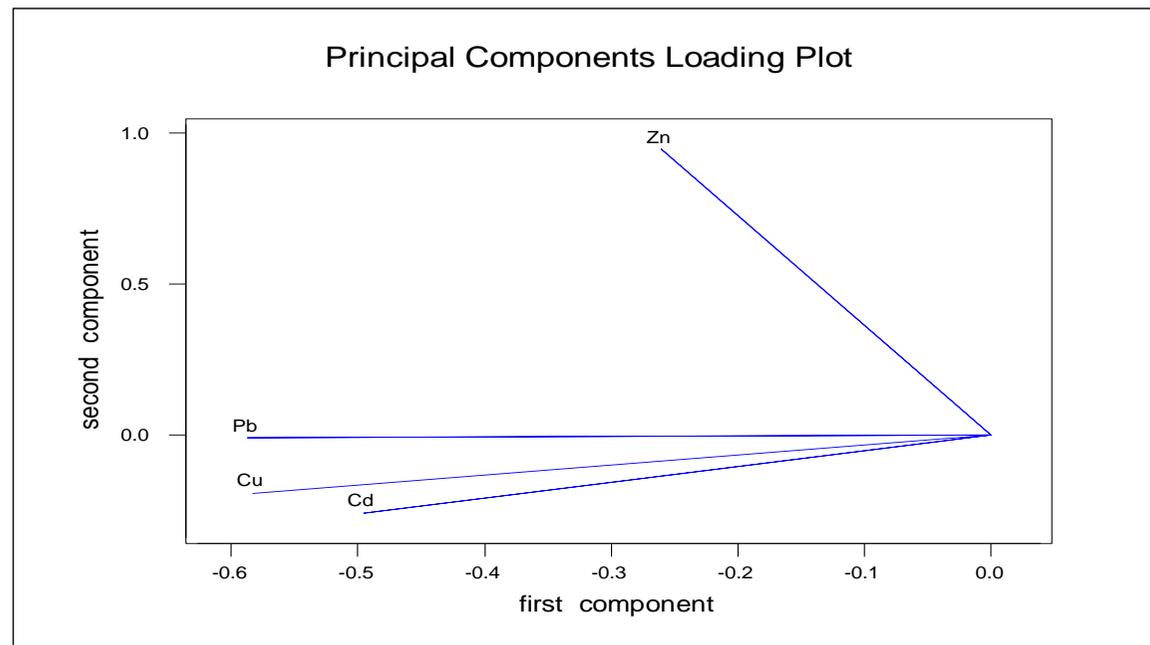
Con respecto al Cadmio la máxima concentración se hayo en la estación 4 con valor de 1,53 ppm, seguido de la estación 5 con una concentración relativamente alta de 1,05 ppm, las concentraciones registradas para las estaciones E1, E2, E3, E6 fueron: E1: 0,26 ppm, E2: 0,24 ppm, E3: 0,39 ppm, E6: 0,21 ppm.

El Plomo registro un valor máximo de concentración de 1,18 ppm en la E3, las concentraciones registradas para las estaciones E1, E2, E4, E5, E6 fueron: E1: 0,44 ppm, E2: 0,53 ppm, E4: 1,12 ppm, E5: 0,42 ppm, E6: 0,37 ppm.

El cobre presento una concentración máxima de 1,42 ppm en la estación 3, seguida de una concentración de 1,3 ppm en la estación 4, las concentraciones registradas para las estaciones 1, 2, 5, 6 fueron: E1: 0,45 ppm, E2: 0,27 ppm, E5: 0,67 ppm, E6: 0,28 ppm.

4.4 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Ilustración 14: Análisis de Componentes Principales

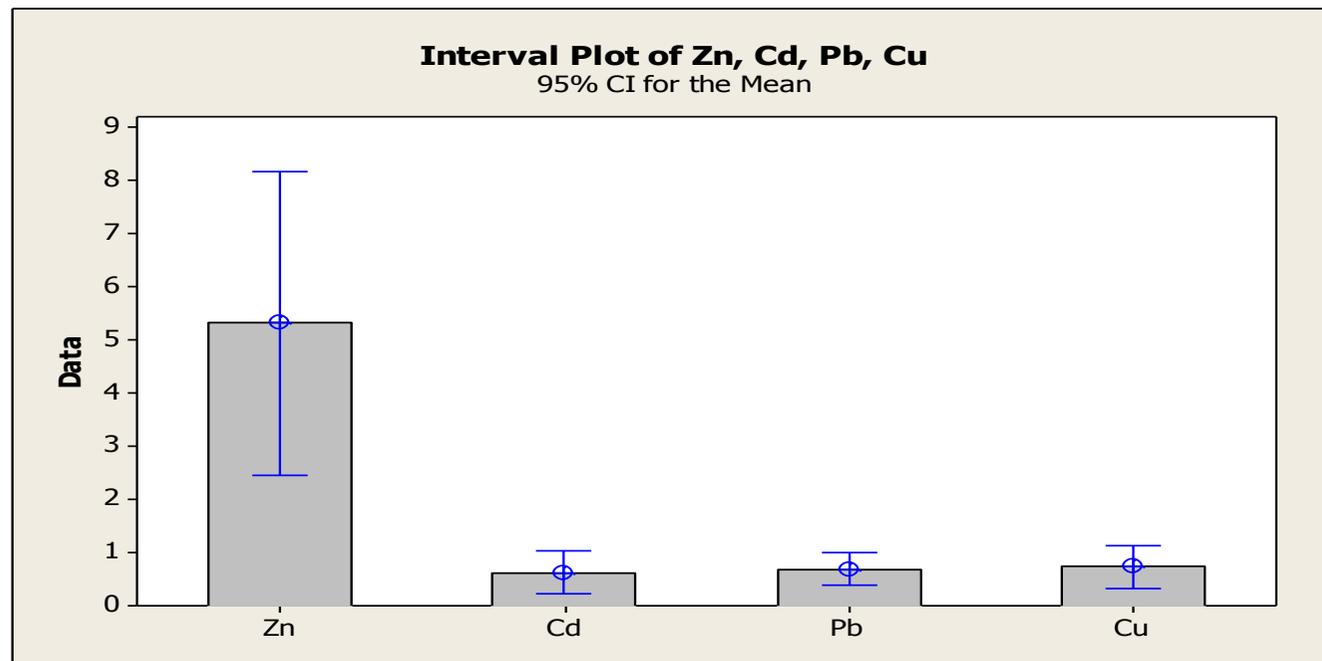


Fuente: Los autores

En el ACP los metales se distinguen por su concentración. En los sedimentos analizados se puede observar que al existir mayor concentración de Zn el Pb, Cu y Cd disminuyen su concentración.

4.5 ANÁLISIS DE CONCENTRACION DE METALES PESADOS (Zn, Cd, Pb, Cu) EN EL ESTERO HUAYLÁ, PUERTO BOLIVAR

Ilustración 15: Análisis de Concentración de Metales Pesados en el Estero Huaylá

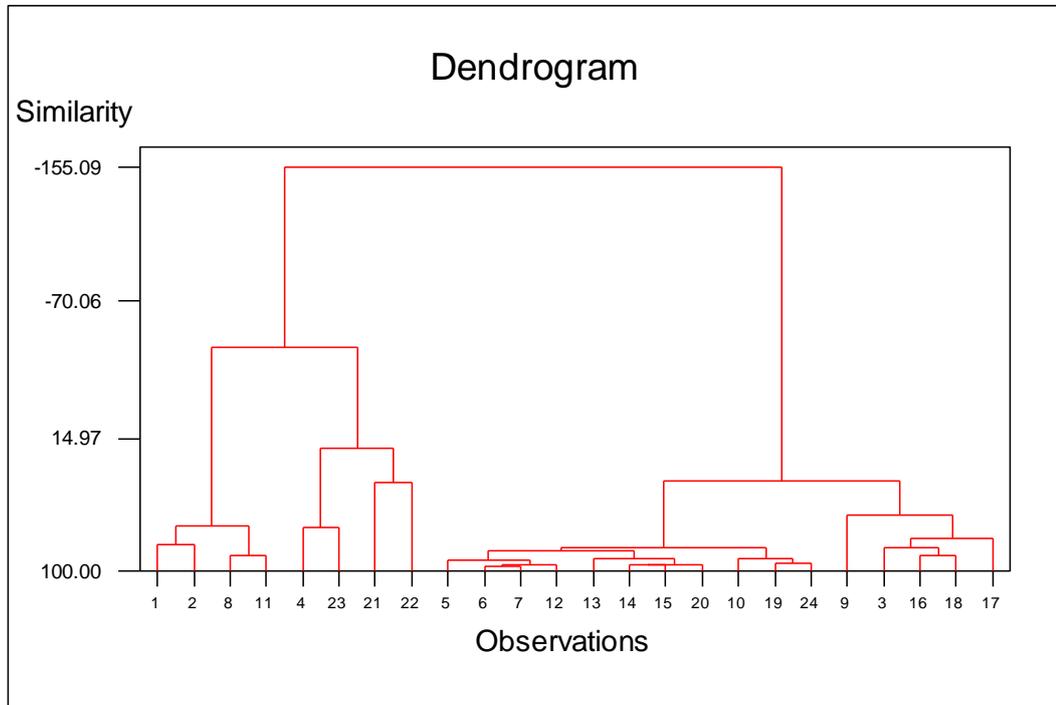


Fuente: Los autores

En el presente gráfico se observa que el metal pesado con mayor concentración en el Estero Huaylá fue el Zinc, en comparación con las concentraciones del resto de metales pesados analizados Cd, Pb, Cu.

4.6 ANÁLISIS CLUSTER

Ilustración 16: Análisis Cluster



Fuente: Los autores

En el histograma se observan tres grupos diferenciados por la concentración de metales y su ubicación geográfica. El grupo 1 indica las zonas iniciales de muestreo que tienen una moderada concentración de metales. En el grupo 2 que se encuentra la parte central del gráfico están presentes los lugares de muestreo en donde existe mayor concentración de los metales analizados (estación 3, 4, 5). En tanto que el tercer grupo está formado por los puntos de muestro que están en la confluencia con el mar, razón por la cual el contenido de metales en los sedimentos disminuye considerablemente debido a la mezcla de agua y por lo tanto la disminución de la concentración.

4.7 PROPUESTA DE PLAN DE MANEJO AMBIENTAL

Partiendo de la presencia de metales pesados en sedimentos marinos del Estero Huaylá, Pto. Bolívar, Cantón Machala, Ecuador, procedemos a la elaboración de una “Propuesta de Plan de Manejo Ambiental” para la zona de estudio; se busca la conservación, protección y restauración del ecosistema actual.

Un plan de Manejo Ambiental es un instrumento de gestión que busca establecer acciones para prevenir, mitigar, controlar, corregir y compensar los posibles impactos negativos o acentuar los impactos positivos.

La presente propuesta va de la mano con las políticas de desarrollo nacional que en base al Marco Constitucional de los Derechos del Buen Vivir, Derechos de la Naturaleza, de los Principios Ambientales de la Biodiversidad y Recursos Naturales, de la Protección del Recurso Agua y el derecho a las personas de vivir en un ambiente sano, ecológicamente equilibrado y libre de contaminación, deben planificar, desarrollar, ejecutar, monitorear y evaluar, planes, programas y proyectos que garanticen la recuperación del Estero Huaylá que durante décadas ha sido un destino final de todo tipo de residuos, tanto domésticos como industriales.

Dentro de las políticas locales se cita al Programa Marco Articulación de Redes Territoriales del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo que dentro de las prioridades territoriales para el desarrollo integral en el cantón Machala, Provincia de El Oro busca gestionar apoyo, asistencia técnica y financiera para: Agua, Ambiente y Patrimonio Natural donde se cita la formulación y ejecución de un plan para descontaminar el Estero Huaylá, uno de los principales recursos naturales del cantón, que se encuentra contaminado por la descarga de aguas servidas y desechos sólidos.

La importancia de la propuesta de Plan de Manejo Ambiental en el Estero Huaylá radica en la restauración, recuperación, protección y conservación de este tipo de ecosistema de estuario que involucra la participación de los ciudadanos que habitan la ribera del estero, organizaciones comerciales presentes en la zona y principalmente de los organismos de control. La siguiente propuesta va a ponerse en consideración al GAD Provincial de El Oro y Cantonal de Machala e instituciones afines a la conservación del medio ambiente enmarcadas en el campo de nuestra investigación en el estero Huaylá. Los beneficiarios directos de la presentes propuesta serán: Población establecida en todo el entorno de influencia del Estero Huaylá, Red de pesca artesanal de El Oro, mariscadores y afines, propietarios de Camaroneras y empacadoras, estudiantes, instituciones e investigadores relacionados con el área de protección de ecosistemas acuáticos a nivel nacional e internacional, los beneficiarios indirectos serán: Ministerio del Ambiente, Ministerio de Agricultura Ganadería y Pesca, Ministerio de Salud Pública, Centro de Levantamientos Integrados de Recursos Naturales por Sensores Remotos, (CLIRSEN), Programa de Manejo de Recursos Costeros, Ministerio de Industrias y Productividad.

En vista de que en la presente tesis se plantea una propuesta de plan de manejo ambiental se citará, considerará y describirá los aspectos más importantes considerados por los autores.

A continuación se presenta una propuesta de Plan de Manejo Ambiental para el Estero Huaylá, en el que se considera la problemática por actividad y su respectiva Propuesta de Manejo Ambiental para prevenir, mitigar y controlar los potenciales impactos que puede tener la presencia de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) en el estero Huaylá, Puerto Bolívar.

ACTIVIDAD	PROBLEMÁTICA	POSIBLES METALES GENERADOS	PROPUESTA DE MANEJO AMBIENTAL
Abastecimiento de combustible	Derrame de combustible	Plomo	Tecnificación del sistema de abastecimiento de combustible para embarcaciones
Mantenimiento de equipos de pesca	Generación de residuos de redes de pesca, pesas de plomos para redes y pesca, anzuelos	Plomo	Programa de recolección de residuos metálicos
Mantenimiento de embarcaciones	Generación de aceites lubricantes usados, residuos de pintura, residuos de piezas mecánicas sustituidas, baterías, cables.	Plomo, Zinc, Cadmio; Cobre	Programa de recolección de aceites lubricantes usados
			Programa de recolección de residuos metálicos
			Pintado de embarcaciones en centros autorizados
			Programa de recolección de baterías usadas
Manejo sanitario de aguas residuales	Descarga directa de aguas residuales mixtas al estero Huaylá a través de la red de alcantarillado	Plomo, Zinc, Cadmio, Cobre	Proyecto para la construcción de una planta de tratamiento de aguas residuales
Abandono de embarcaciones que han cumplido su vida útil.	Degradación de la estructura de las embarcaciones	Zinc, Plomo, Cobre, Cadmio	Programa de traslado de embarcaciones obsoletas previo desarme y chatarrización a un centro de reciclaje o relleno sanitario

Actividad camaronera	Mantenimiento de gabarras, uso de compuestos químicos (sulfato cúprico) para el control de parásitos y microorganismos en las piscinas de cultivo de camarón, derrame de combustibles por las bombas de succión de agua de mar para las piscinas de cultivo, generación de residuos de aceites lubricantes residuales generados por el mantenimiento de las bombas de succión.	Cobre, Zinc, Plomo, Cadmio	Programa de recolección de aceites lubricantes usados
			Programa de recolección de residuos metálicos
			Pintado de embarcaciones en lugares autorizados
			Programa de recolección de baterías usadas
			Control y monitoreo de los efluentes y residuos provenientes de esta actividad
Actividades cotidianas realizadas por la población de la zona en estudio	Arrojar desechos al estero entre los cuales se incluye: residuos plásticos, orgánicos, vidrios, residuos neumáticos, latas, residuos de construcción, redes de pesca, pilas, baterías.	Cobre, Zinc, Plomo, Cadmio	Programa de capacitación y concientización a la población sobre de la importancia conservación del Estero Huaylá
			Campañas de limpieza de residuos sólidos en las riberas del Estero Huaylá

Fuente: los autores, PROPUESTA DE PLAN DE MANEJO AMBIENTAL, 2015.

Para la elaboración del catastro de actividades productivas en el Estero Huaylá, Puerto Bolívar se consideraron dos principales usos de suelo a nuestro criterio, los cuales son zona mixta, las que están comprendidas entre viviendas y comercio. El segundo uso de suelo considerado fue la actividad camaronera, y por ultimo una actividad importante considerada en nuestro catastro fue la de cabotaje.

Las actividades desarrolladas en la zona mixta fueron las siguientes:

- Comercio de pescado y mariscos
- Venta de suplementos químicos y nutrientes para camaroneras
- Venta de aceites lubricantes
- Fábricas de hielo
- Venta de artículos de pesca
- Astillería artesanal
- Venta y comercio de carbón
- Estaciones de servicio de combustible
- Mantenimiento de embarcaciones
- Manejo sanitario de aguas residuales

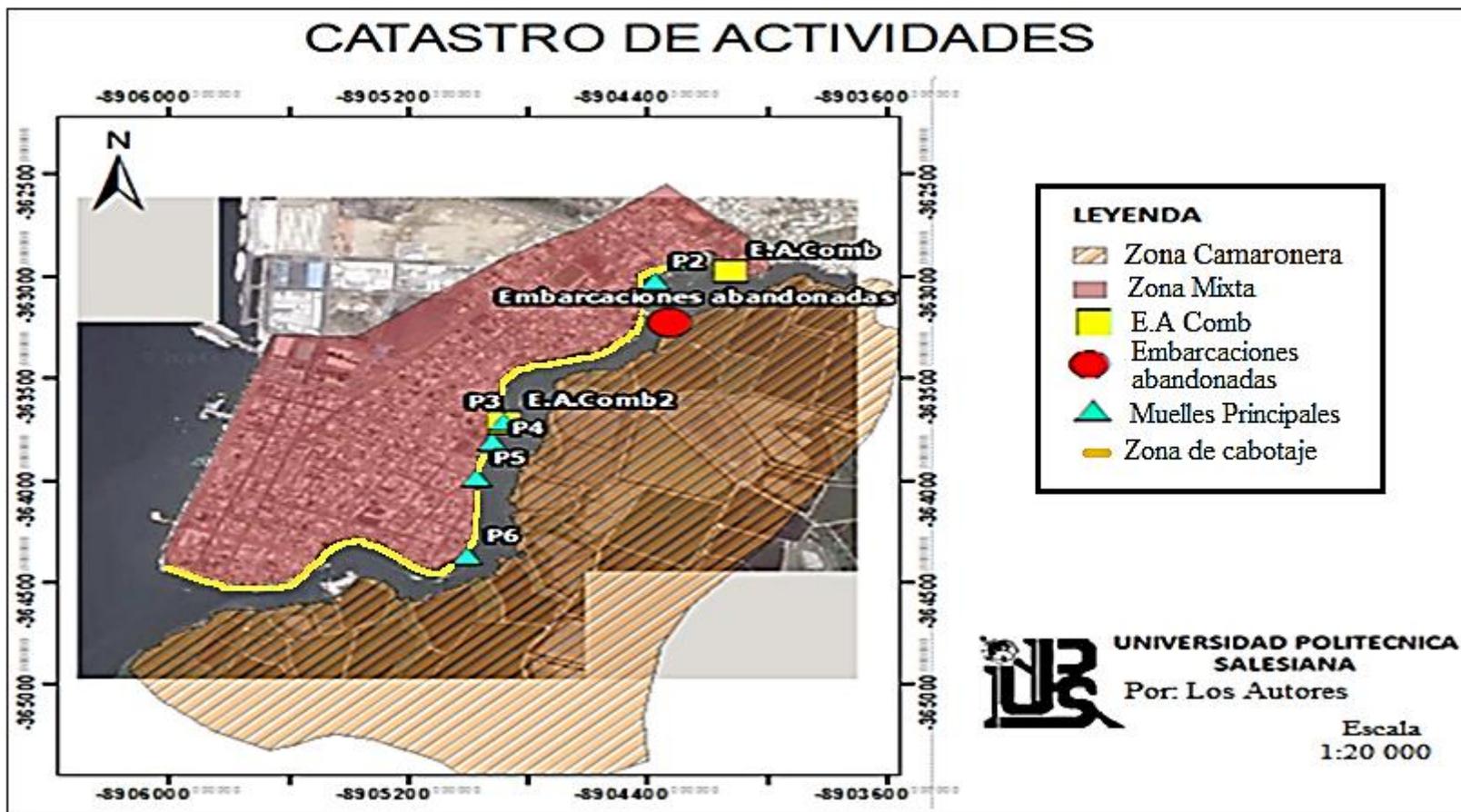
Para el uso de suelo en Actividad Camaronera se registraron las siguientes actividades:

- Cultivo y cosecha de camarón
- Servicio de gabarra para la distribución y comercialización de camarón
- Limpieza de camarón (descabezado)

Para la actividad de cabotaje hemos considerado lo siguiente:

- Carga y descarga de pesca artesanal
- Carga y descarga de insumos varios para las islas del Archipiélago de Jambelí.
- Servicios de transporte marítimo

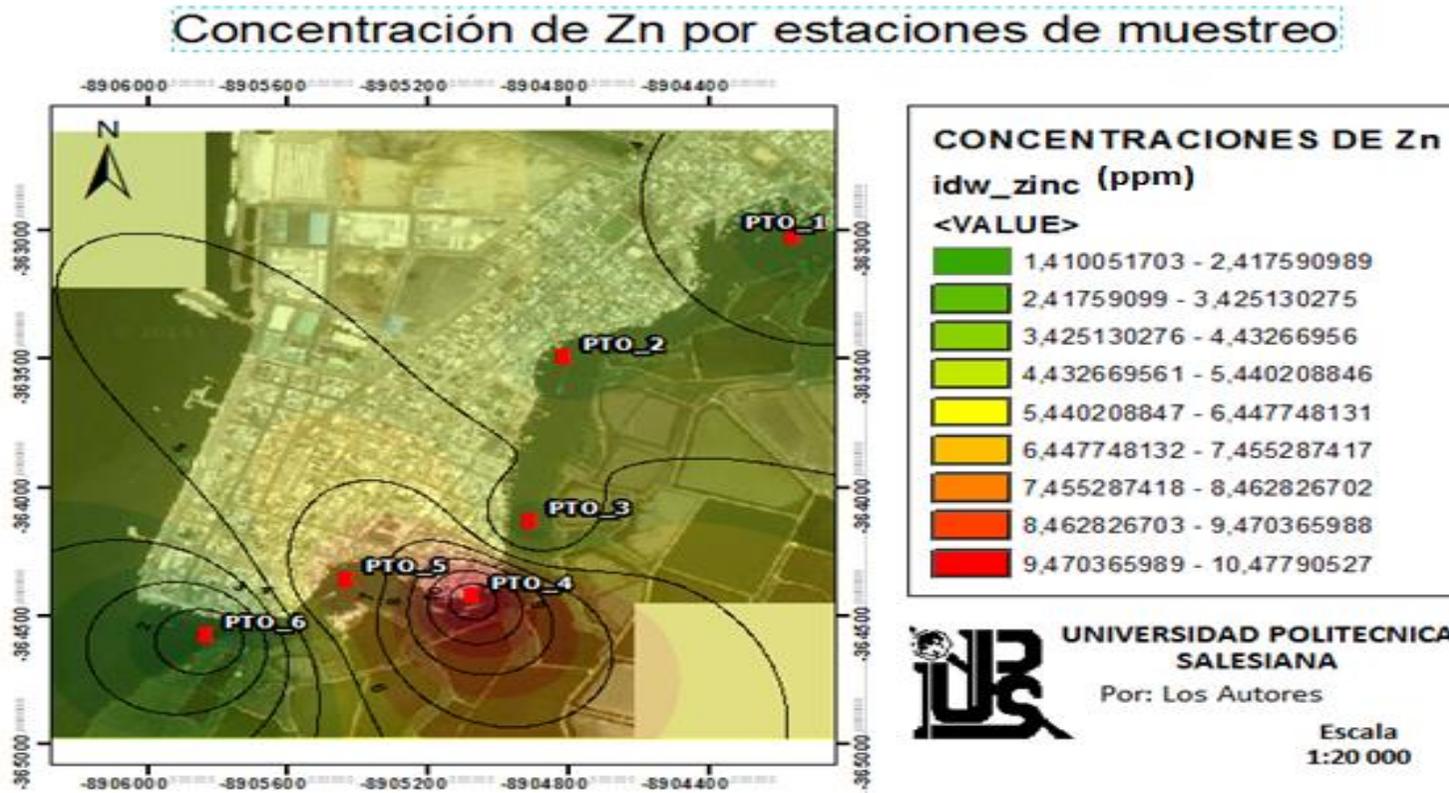
Ilustración 17: Catastro de Actividades en el Estero Huaylá, Puerto Bolívar.



Fuente: Los Autores, Propuesta de Plan de Manejo Ambiental, 2015

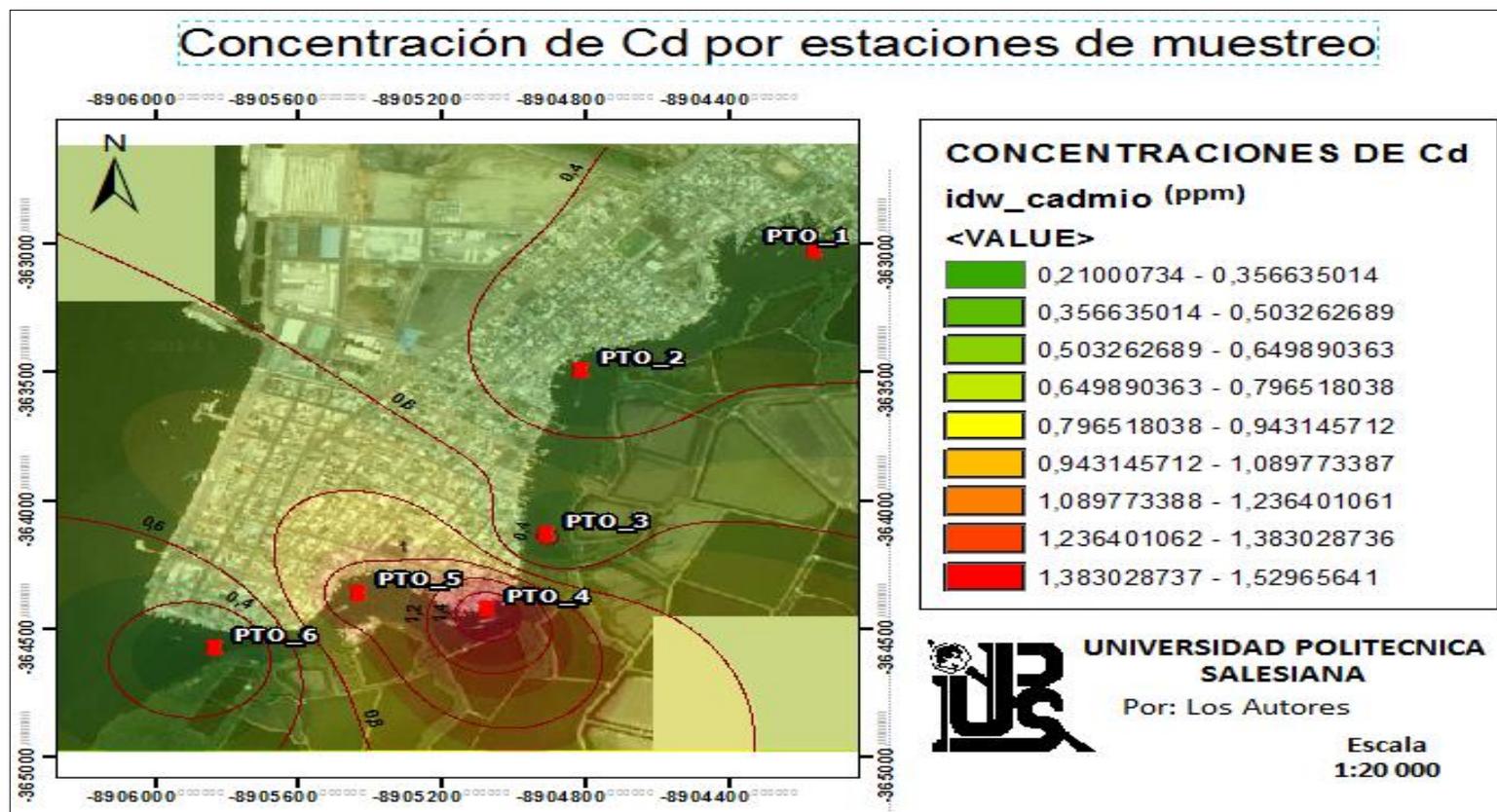
4.8 ANÁLISIS DE CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS POR ESTACIÓN DE MUESTREO

Ilustración 18: Concentración de Zinc por estaciones de muestreo



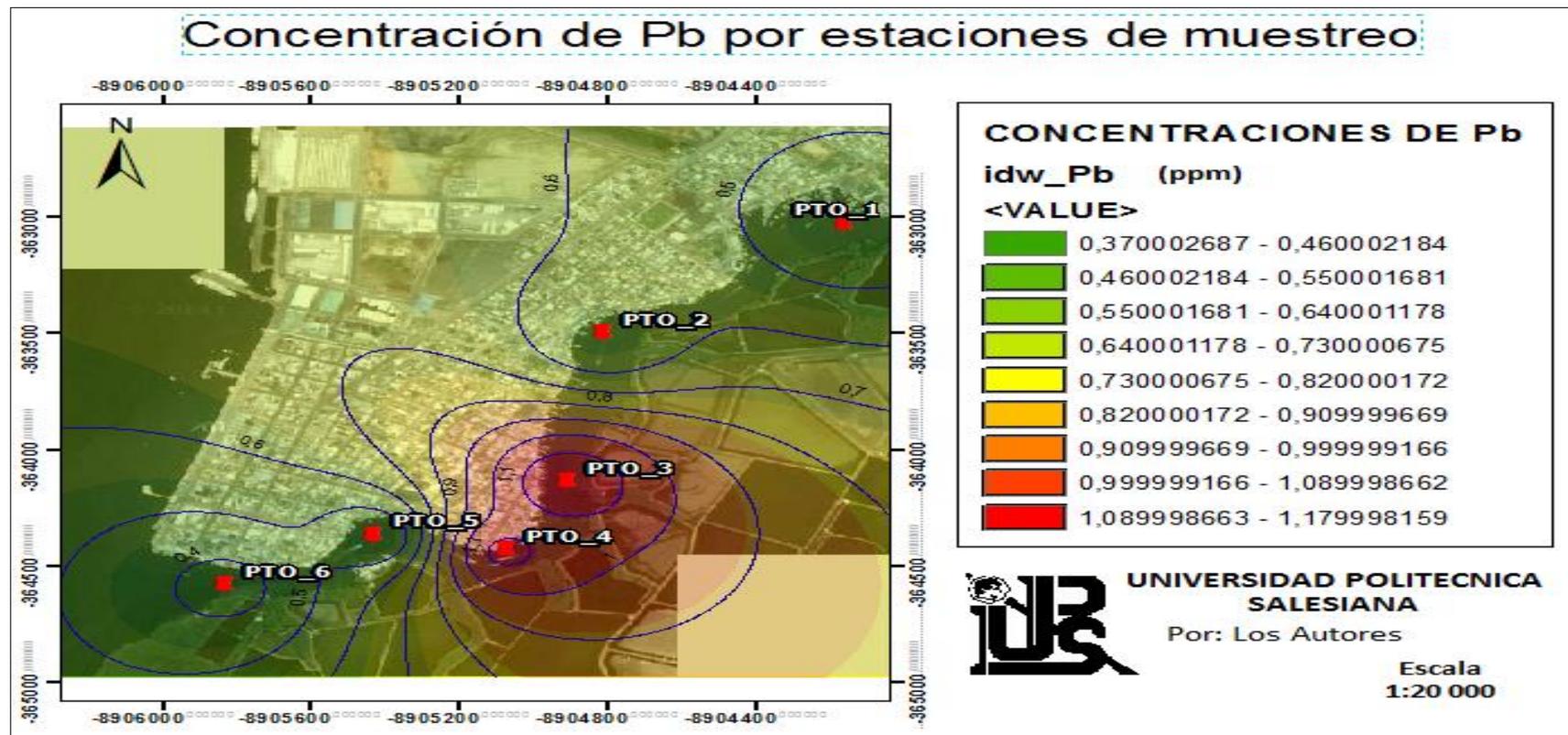
Fuente: Los autores

Ilustración 19: Concentraciones de Cadmio por estaciones de muestreo



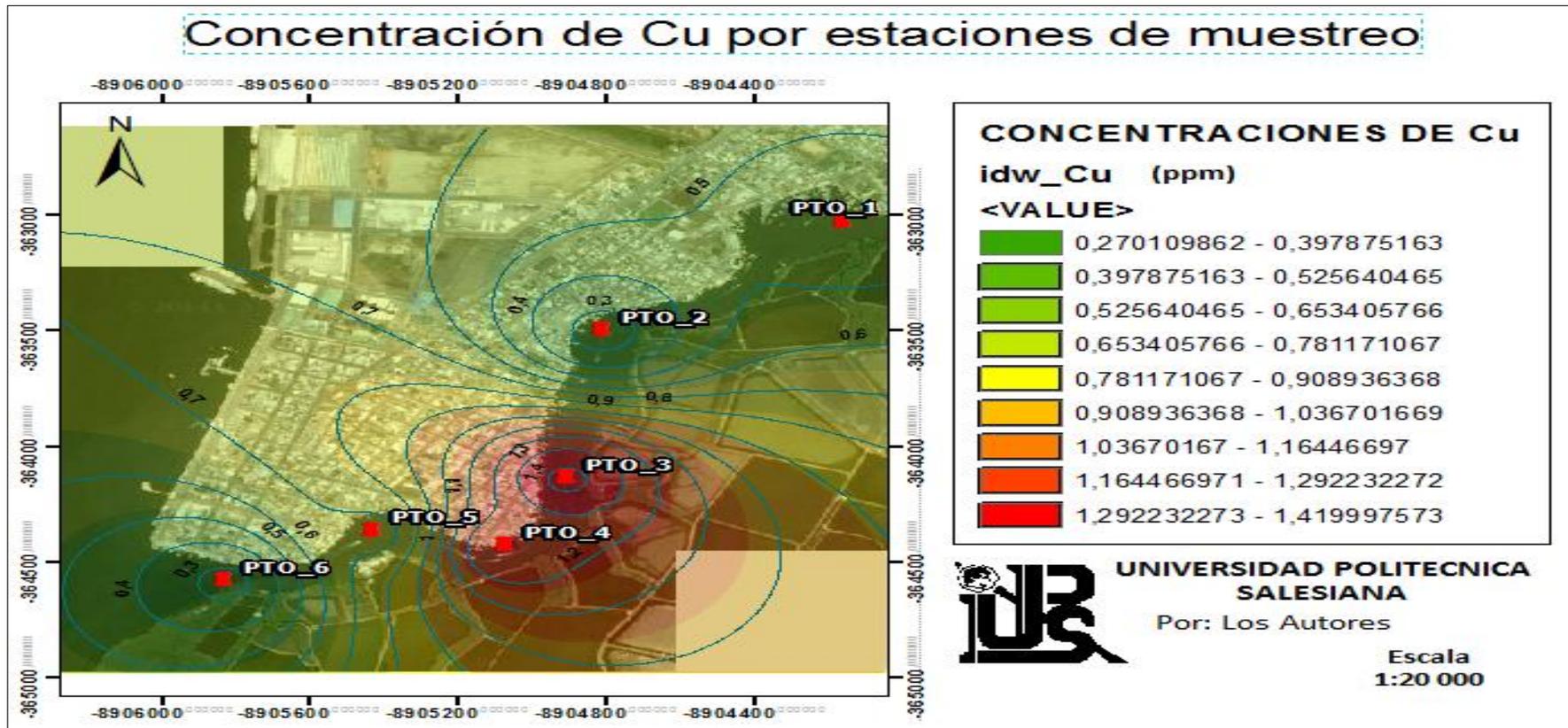
Fuente: Los autores

Ilustración 20: Concentración de Plomo por estaciones de muestreo



Fuente: Los autores

Ilustración 21: Concentración de Cobre por estaciones de muestreo



Fuente: Los autores

La mayor concentración de Zn en el Estero Huaylá se registró en la estación 5 con 6,8 ppm de Zn y un valor mínimo de 1,41 ppm en la estación 6, la estación 1, 2, 3 y 4 registraron valores de 3,65 ppm, 4,25 ppm, 4,17 ppm y 4,5 ppm respectivamente. Se relaciona las concentraciones de Zinc debido a la degradación de pinturas usadas en el revestimiento de embarcaciones para evitar la corrosión de acero del casco de los mismos.

La mayor concentración de Cd se registró en la estación 4 con 1,53 ppm de Cd y un valor mínimo de 0,21 ppm en la estación 6, la estación 1 presenta una concentración de 0,26 ppm, la estación 2 con 0,24 ppm, la estación 3 presenta una concentración de 0,39 ppm y por último una concentración de 1,05 ppm en la estación 5. Se relaciona las concentraciones de Cd a presencia de residuos sólidos en el estero Huaylá, degradación de soporte de viviendas y residuos de baterías.

Se determinaron las siguientes concentraciones de Pb en la estación 1 con 0,44ppm en la estación 2 con 0,53ppm, en la estación 3 presento una concentración de 1,18ppm, en la estación 4 con 1,12ppm, en la estación 5 presento una concentración de 0,42ppm, en la estación 6 con 0,37ppm. Se relaciona las concentraciones de Pb a los residuos de aceites lubricantes usados, residuos de combustibles producidos en las estaciones de abastecimiento, recubrimiento de estructuras con pinturas en base a sales de plomo, materiales de pesca (plomos para pesca), residuos de construcción.

Se determinaron las siguientes concentraciones de Cu en la estación 1 con un valor de 0,45 ppm en la estación 2 con 0,27 ppm, en la estación 3 con valores de 1,42 ppm, en la estación 4 presento una concentración de 1,3 ppm, en la estación 5 con 0,67 ppm y por último en la estación 6 con una concentración de 0,28 ppm. Se relaciona las concentraciones de Cu posiblemente a la influencia de la actividad camaronera que con el intercambio de agua de piscinas descarga toda el agua residual hacia el estero, un compuesto usado en las camaroneras para el control de parásitos y microorganismos es el sulfato cúprico, otras posibles fuentes de Cobre son los residuos generados por la

zona poblada y que son arrojados hacia el estero, como residuos eléctricos y electrónicos, residuos de cables y galvanizado en soporte de muelles y viviendas.

En cuanto al cumplimiento de la normativa local vigente de los Criterios de Calidad de aguas para la preservación de flora y fauna en aguas marinas y de estuarios se concluye que en su totalidad el 100% de las concentraciones de metales pesados en las 6 estaciones de muestreo no cumplen con la normativa local vigente, sobrepasando los límites base de Zn: 0,17 ppm, Cd: 0,005 ppm, Pb: 0,01 ppm y Cu: 0,05 ppm, las concentraciones obtenidas por estación fueron: Estación 1; Zn:3,65 ppm, Cd: 0,26 ppm, Pb: 0,44 ppm

5 CONCLUSIONES

Se determinó la existencia de concentraciones de metales pesados (Zn, Cd, Pb, Cu) que sobrepasan la norma ambiental vigente en los sedimentos marinos del Estero Huaylá, Pto. Bolívar, por lo tanto es primordial la elaboración de una propuesta de plan de manejo ambiental para la zona de estudio, la cual contempla los siguientes proyectos, programas, campañas y actividades para prevenir, mitigar y controlar los potenciales impactos que puede tener la presencia de metales pesados en el Estero Huaylá, Puerto Bolívar.

Los proyectos, programas, campañas y actividades de la propuesta de manejo ambiental son los siguientes:

- Tecnificación del sistema de abastecimiento de combustibles para embarcaciones
- Programa de recolección de residuos metálicos
- Programa de recolección de aceites lubricantes usados
- Pintado de embarcaciones en lugares centros autorizados
- Programa de recolección de baterías usadas
- Proyecto para la construcción de una planta de tratamiento de aguas residuales
- Programa de traslado de embarcaciones obsoletas previo desarme y chatarrización a un centro de reciclaje o relleno sanitario
- Control y monitoreo de los efluentes y residuos provenientes de la actividad camaronera
- Programa de capacitación y concientización a la población sobre de la importancia conservación del Estero Huaylá
- Campañas de limpieza de residuos sólidos en las riberas del Estero Huaylá

Se consideró dos usos principales de uso de suelo para el catastro de actividades en el Estero Huaylá:

- Zona mixta, las que están comprendidas entre viviendas y comercio.
- Zona de Producción camaronera.
- Actividad de cabotaje

La mayor concentración de Zn en el Estero Huaylá se registró en la estación 5, se relaciona las concentraciones de Zinc debido a la degradación de pinturas usadas en el revestimiento de embarcaciones para evitar la corrosión de acero del casco de los mismos.

La mayor concentración de Cd se registró en la estación 4, se relaciona las concentraciones de Cd a presencia de residuos sólidos en el estero Huaylá, degradación de soporte de viviendas y residuos de baterías.

Se determinaron concentraciones altas de Plomo en la estación 3 y 4, se relaciona las concentraciones de Pb a los residuos de aceites lubricantes usados, residuos de combustibles producidos en las estaciones de abastecimiento, recubrimiento de estructuras con pinturas en base a sales de plomo, materiales de pesca (plomos para pesca), residuos de construcción.

Se determinaron concentraciones altas de Cobre en la estación 3 y 4, se relaciona las concentraciones de Cu posiblemente a la influencia de la actividad camaronera que con el intercambio de agua de piscinas descarga toda el agua residual hacia el estero, un compuesto usado en las camaroneras para el control de parásitos y microorganismos es el sulfato cúprico, otras posibles fuentes de Cobre son los residuos generados por la zona poblada y que son arrojados hacia el estero, como residuos eléctricos y electrónicos, residuos de cables y galvanizado en soporte de muelles y viviendas.

6 RECOMENDACIONES

- Se recomienda elaborar una normativa que regule los límites permisibles de metales pesados en sedimentos marinos.
- Elaborar una normativa que regule de manera eficiente las actividades que se realizan en el Estero Huaylá.
- Realizar estudios de especiación de metales pesados, puesto que la toxicidad de estos elementos es muy distinta dependiendo de su forma química.
- Realizar investigaciones de bioacumulación de metales pesados en organismos vivos del estero Huaylá y que incluyan los principales mariscos que se comercializan y consumen en la zona.
- Realizar investigaciones de toxicidad de metales pesados en los diferentes tipos de organismos vivos presentes en estero.
- Estudios de determinación de contaminantes ocasionados por las descargas de efluentes de tipo doméstico e industrial.
- Se recomienda publicar los datos obtenidos como referentes para futuros estudios en diferentes líneas de investigación en el estero Huaylá.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO D. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag. New York, USA, pp 533, 1986.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division de Toxicología, ToxFAQS, Atlanta, USA. 1999.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. COBRE. División de toxicología TOXFAQS™, 2002.

Alvert L., Introducción a la Toxicología Ambiental, Organización Panamericana de la Salud, Mexico, pp 214-215, 1997.

ANDERSON R., Essentiality of chromium in humans. The Science of the total environment 86, pp 74-81, 1989.

ARISTICIDE M., GARCIA O., SENIOR W., MARTINEZ G., GONZALES A. *Distribución de Metales Pesados en Sedimentos Superficiales del Orinoco Medio, Venezuela*, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela. 2011.

BASIL H., GALEN W. Electroquímica analítica. México. Noriega; Pág. 215, 216. 1997.

BRAVO F., PIEDRA G., PIEDRA L. *Evaluación Físico-Química de los Sedimentos en el Estero Tamarindo y sus Tributarios, Guanacaste, Costa Rica.*, 2008

BRAVO Manuel, *Actualización del Plan de Manejo del Manglar Concesionado a la Asociación de Pescadores Artesanales, Mariscadores y Afines, Costa Rica, Archipiélago de Jambelí, Programa de Manejo de Recursos Pesqueros, (PMRC), Guayaquil, Ecuador.*, 2006.

BROWN. P., R. WELCH and E. CARY. NICKEL. A micronutrient essential for higher plants. Plant Physiol 85(3), pp 801-804, 1987.

BUSCHMANN., Un Análisis Bibliográfico de los Avances y Restricciones para Una Producción Sustentable en los Sistemas Acuáticos., 2001

CARDENAS M., 2010., *Efecto de la contaminación hidrocarburífera sobre la estructura comunitaria de macroinvertebrados bentónicos presentes en el sedimento del estero salado*, maestría en ciencias manejo sustentable de recursos bioacuáticos y medio ambiente, Universidad de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador

CARSON B., H. Ellis and J. McCann. Toxicology and Biological monitoring of Metal in Humans. Chelsea. Michigan, pp. 327. Lewis Publishers, 1986.

Centro de Levantamientos Integrados de Recursos Naturales por Sensores Remotos, (CLIRSEN), Programa de Manejo de Recursos Costeros, (PMRC), *Actualización del Estudio Multitemporal de Manglares, Camaroneras y Áreas Salinas en la Costa Continental Ecuatoriana al año 2006*, Republica del Ecuador, 2007.

Convenio Sobre la Diversidad Biológica, *Informe del Taller Regional del Pacifico Oriental Tropical y Templado para Facilitar la Descripción de Áreas Marinas de Importancia Ecológica y Biológica*, Islas Galápagos Ecuador, 2013.

COSSA D., E. Bourget and J. Piuze. Sexual maturation as source of variation in the relationship between cadmium concentration and body weight of *M. edulis* (L). *Mar Pollut.* 10: 174-176., 1979.

DEFEW, L., MAIR, J., GUZMAN, H. An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala Bay, Pacific Panama., No 5, pp 547-552. *Marine Pollution Bulletin* Vol **50**. 2004.

DEL VALLS A, FORJA J, GOMEZ Parra, *El Uso del Análisis Multivariante en La Unión de Datos de Toxicidad y Contaminación para Establecer Guías de la Calidad de Sedimentos: Ejemplo Bahía de Cádiz España*, Universidad de Cádiz, Cádiz, España, 1998.

EMPRESA MUNICIPAL DE ALCANTARILLADO DE GUAYAQUIL. Programa de caracterización y vigilancia de la contaminación marina a partir de fuentes domésticas, agrícolas, industriales y mineras en áreas ecológicamente sensibles del medio marino y áreas costeras del ECUADOR (convenio PNUMA/ CPPS/ EMAG) “Inventario de fuentes de contaminación a partir de actividades terrestres”, 1986.

FALT, E., LEART, G., POULTON, N., SIMPSON, D., WHITE, A., Nuttall, N., Darani, A., “Sinfonía de los mares, el medio marino”, *Nuestro Planeta, La revista del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente*, Diciembre, 2007.

FRAZIER J., S. GEORGE and J. Overnell. Characterization of two molecular weight classes of Cd binding proteins the *Mytilus edulis*. *Comp. Biochem. Physiol*, 80: 257-262, 1985.

FUENTE, S., *Análisis de Conglomerados*, Universidad Autónoma de Madrid, España. 2011.

G. Martínez, W. Senior, A. Marquez, *Especiación de Metales Pesados en la Fracción disuelta de las Aguas Superficiales de la Cuenca Baja y la Pluma del Rio Manzanares, Estado Sucre, Venezuela*, Universidad Autonoma de Baja California, Ensenada, México., 2006.

GOBIERNO PROVINCIAL AUTONOMO DE EL ORO, *Prioridades para el Desarrollo Integral de la Provincia de El Oro*, Programa de Articulación de Redes Territoriales del Programa de Naciones Unidas (ART/PNUD), 2010.

GREANEY M., , *An Assessment of heavy metal contamination in the marine sediments of Perlas Archipelago, Gulf of Panama*, School of Life Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, Reino Unido. 2005.

HERUT, B., HORNING, H., KROM, M.D., KRESS, N., COHEN, Y Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel., No 12, pp 675-682. *Marine Pollution Bulletin* Vol **26**, 1993.

Instituto Nacional de Estadísticas y Censos, *Censo de Información Ambiental Económica en Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales*, 2012, Ecuador.

JARVIS, K.E., A.L. GRAY & R.S. HOUK, eds. 1992. Sample preparation for ICP-MS. Chapter 7 in *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* Blackie & Son, Ltd, Glasgow & London, U.K.

JESSIE POULIN. HERMAN GIBB. *Evaluacion de la carga de morbilidad ambiental a nivel nacional y local*. OMS. Ginebra. 2008.

LOBEL P. and D. WRIGHT.. Gonadal and nongonadal zing concentration in mussel. Mar. Pollut. Bull, 13:323-329, 1982.

Llano C., Zinc, “El protector esencial del metal”, pp 20-21, *Revista Metal Actual*, Bogota, Colombia. 2007.

MARTINEZ G., SENIOR W. *Especiación de Metales Pesados (Cd, Zn, Cu y Cr), en el Material en Suspensión de la Pluma de Rio Manzanares*, Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 2001.

PROTTI P. Introducción a la moderna Voltametría y Polarografía. Amel Instrumentos. Italia. 2001.

Reyes-Navarrete, Alvarado-de la Peña, Magdalena Antuna, Vasquez-Alarcon Elisa, , *Metales Pesados Importancia y Análisis*, México, 2012.

RODRIGUEZ, A., “*Caracterización de la Calidad de las Aguas y sedimentos del Rio Atacames 2002*”, Instituto Oceanográfico de La Armada, Atacames, Esmeraldas, Ecuador. 2002.

Rojas de Astudillo, Chang Yeng, Bekele, *Heavy Metals in Sediments, Mussels and Oysters From Trinidad and Venezuela*, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 2005.

SADIQ M., *Toxic metal chemistry in marine environments*, Marcel Dekker. New York, USA, 1992.

TERRADEZ M., *Análisis de Componentes Principales*, Universidad Oberta de Catalunya, Barcelona, España, 2003.

The Royal Society, *The Effects of Marine Pollution Some Research Needs*, A Memorandum: 5 – 78, 1979.

Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio del Ambiente, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, 2013.

8 ANEXOS

ANEXO 1. TOMA DE MUESTRAS

Identificación de fundas zip-lock



Fuente: Los autores, 2014.

Transporte a través del Estero Huaylá



Fuente: Los autores, 2014.

Extracción de la muestra del Estero Huaylá



Fuente: Los autores, 2014.

Almacenamiento de la muestra



Fuente: Los autores, 2014.

ANEXO 2 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Peso de la muestra



Fuente: Los autores, 2014

Colocación de la muestra en tubo digestor



Fuente: Los autores, 2014.

Adición de HNO_3 para digestión de metales



Fuente: Los autores, 2014.

Adición de agua destilada



Fuente: Los autores, 2014.

Digestión de las muestras



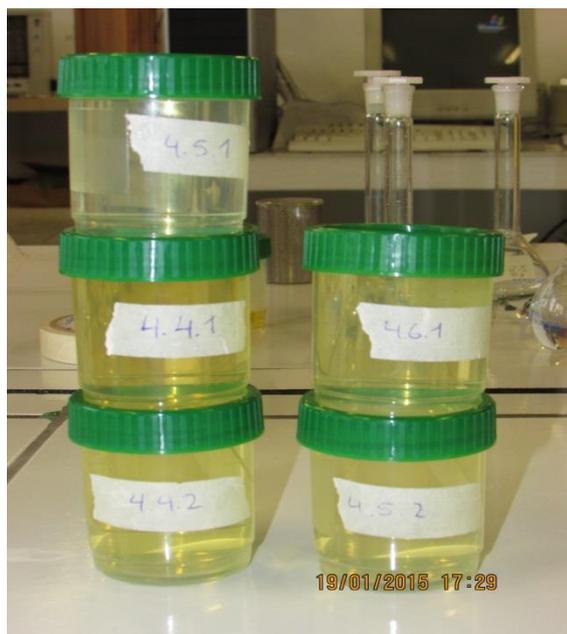
Fuente: Los autores, 2014.

Filtrado de las muestras



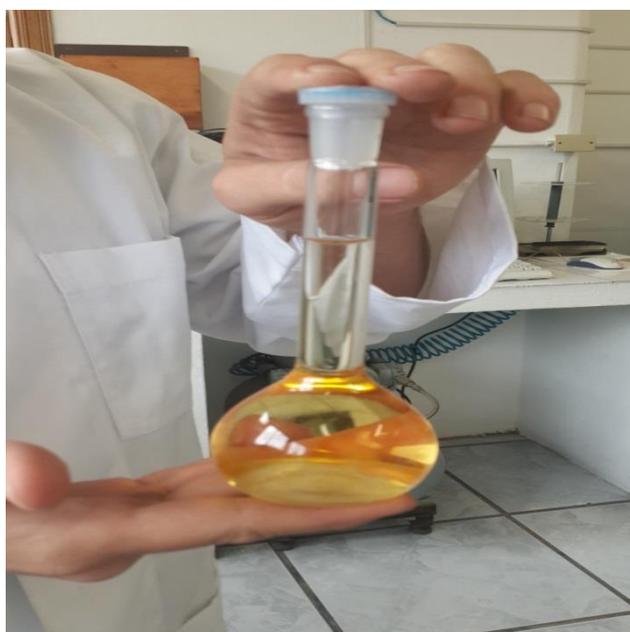
Fuente: Los autores, 2014.

Almacenamiento muestras filtradas



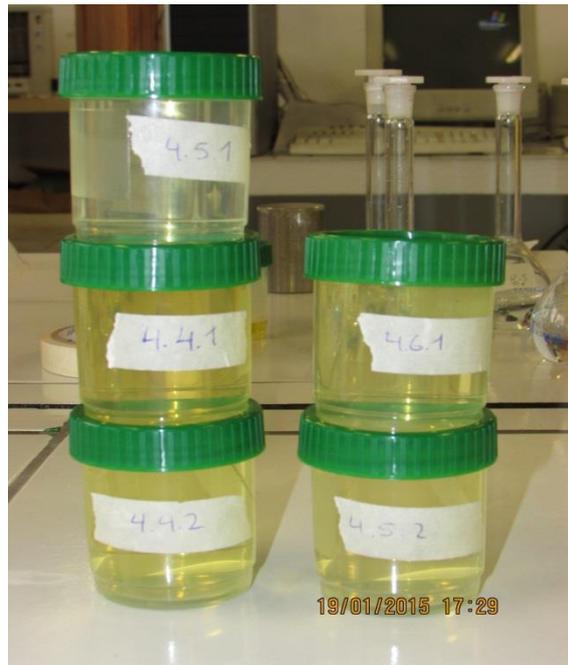
Fuente: Los autores, 2014.

Aforo de la muestra



Fuente: Los autores, 2014.

Almacenamiento de la muestra



Fuente: Los autores, 2014.

Colocación de muestra en tubos de polipropileno



Fuente: Los autores, 2014.

Centrifugación de la muestra



Fuente: Los autores, 2014.

Análisis de la muestra



Fuente: Los autores, 2014.

ANEXO. 3 EVIDENCIA DE CONTAMINACIÓN EN ESTERO HUAYLÁ
Fábrica de Hielo



Fuente: Los autores

Embarcaciones obsoletas



Fuente: Los autores

Venta de Insumos químicos y nutrientes para camaroneras



Fuente: Los autores

Estación de Combustible



Residuos Sólidos en las riveras de Manglar



Fuente: Los autores

Cabotaje: Riveras del Estero



Fuente: Los autores

Astillería artesanal



Fuente: Los autores

Residuos de redes y actividad pesquera en el lecho marino



Fuente: Los autores

Residuos de galones arrojados al estero



Fuente: Los autores

Viviendas: descarga directa de aguas residuales, descarga de residuos sólidos en los alrededores



Fuente: Los autores

Residuos de neumáticos, residuos de fundas plásticas en las riveras del estero



Fuente: Los autores

ANEXO 4 RESULTADOS DE ANÁLISIS DE LABORATORIO

Resultados Obtenidos del Análisis, Muestreo 1

		METAL A ANALIZAR	RESULTADO (PPb)	RESULTADO (PPm)
PUNTO 1	MUESTRA 1.1.1	ZINC (Zn)	19503	19,503
		CADMIO (Cd)	62,59	0,06259
		PLOMO (Pb)	823,05	0,82305
		COBRE (Cu)	86,85	0,08685
	MUESTRA 1.1.2	ZINC (Zn)	3780,2721	3,7802721
		CADMIO (Cd)	769,796929	0,769796929
		PLOMO (Pb)	935,152215	0,935152215
		COBRE (Cu)	1272,82731	1,27282731
PUNTO 2	MUESTRA 1.2.1	ZINC (Zn)	8912,9	8,9129
		CADMIO (Cd)	304	0,304
		PLOMO (Pb)	604,45	0,60445
		COBRE (Cu)	210,95	0,21095
	MUESTRA 1.2.2	ZINC (Zn)	5405,56	5,40556
		CADMIO (Cd)	770	0,77
		PLOMO (Pb)	1325,32996	1,32532996
		COBRE (Cu)	1065,265	1,065265
PUNTO 3	MUESTRA 1.3.1	ZINC (Zn)	4537,254	4,537254
		CADMIO (Cd)	684	0,684
		PLOMO (Pb)	1665,14	1,66514
		COBRE (Cu)	1392,475	1,392475
	MUESTRA 1.3.2	ZINC (Zn)	987,722911	0,987722911
		CADMIO (Cd)	170	0,17
		PLOMO (Pb)	229,970199	0,229970199
		COBRE (Cu)	257,33141	0,25733141
PUNTO 4	MUESTRA 1.4.1	ZINC (Zn)	2332,10562	2,33210562
		CADMIO (Cd)	81,7	0,0817
		PLOMO (Pb)	103,845643	0,103845643
		COBRE (Cu)	124,943	0,124943
	MUESTRA 1.4.2	ZINC (Zn)	9864,32232	9,86432232
		CADMIO (Cd)	4176,11553	4,17611553
		PLOMO (Pb)	2399,47657	2,39947657
		COBRE (Cu)	1516,77232	1,51677232
PUNTO 5	MUESTRA 1.5.1	ZINC (Zn)	971,075546	0,971075546
		CADMIO (Cd)	129	0,129
		PLOMO (Pb)	199,890092	0,199890092
		COBRE (Cu)	175,647577	0,175647577
	MUESTRA 1.5.2	ZINC (Zn)	3366,32867	3,36632867
		CADMIO (Cd)	77,6	0,0776
		PLOMO (Pb)	104,954	0,104954
		COBRE (Cu)	398,6037	0,3986037
PUNTO 6	MUESTRA 1.6.1	ZINC (Zn)	956,683	0,956683
		CADMIO (Cd)	107	0,107
		PLOMO (Pb)	161,7227	0,1617227
		COBRE (Cu)	93,8429551	0,093842955
	MUESTRA 1.6.2	ZINC (Zn)	101,914787	0,101914787
		CADMIO (Cd)	19,4	0,0194
		PLOMO (Pb)	257,278303	0,257278303
		COBRE (Cu)	144,920359	0,144920359
BLANCO	BLANCO 1	ZINC (Zn)	600,65	0,60065
		CADMIO (Cd)	30,21	0,03021
		PLOMO (Pb)	65,29	0,06529
		COBRE (Cu)	44,52	0,04452

Fuente: Los autores

Resultados Obtenidos del Análisis, Muestreo 2

		METAL A ANALIZAR	RESULTADO (PPb)	RESULTADO (PPM)
PUNTO 1	MUESTRA 2.1.1	ZINC (Zn)	1466,197	1,466197
		CADMIO (Cd)	100,3922	0,1003922
		PLOMO (Pb)	182,801	0,182801
		COBRE (Cu)	184,9709	0,1849709
	MUESTRA 2.1.2	ZINC (Zn)	629,574	0,629574
		CADMIO (Cd)	135	0,135
		PLOMO (Pb)	12,4851	0,0124851
		COBRE (Cu)	40,7441	0,0407441
PUNTO 2	MUESTRA 2.2.1	ZINC (Zn)	1032,152	1,032152
		CADMIO (Cd)	68,3311	0,0683311
		PLOMO (Pb)	28,004	0,028004
		COBRE (Cu)	12,8526	0,0128526
	MUESTRA 2.2.2	ZINC (Zn)	24171,9918	24,1719918
		CADMIO (Cd)	664	0,664
		PLOMO (Pb)	802,63	0,80263
		COBRE (Cu)	34,654674	0,034654674
PUNTO 3	MUESTRA 2.3.1	ZINC (Zn)	4864,424	4,864424
		CADMIO (Cd)	744	0,744
		PLOMO (Pb)	1165,694	1,165694
		COBRE (Cu)	1598,431	1,598431
	MUESTRA 2.3.2	ZINC (Zn)	952,6891	0,9526891
		CADMIO (Cd)	34,4586	0,0344586
		PLOMO (Pb)	247,2373	0,2472373
		COBRE (Cu)	287,7661	0,2877661
PUNTO 4	MUESTRA 2.4.1	ZINC (Zn)	2348,0734	2,3480734
		CADMIO (Cd)	843	0,843
		PLOMO (Pb)	48,1008	0,0481008
		COBRE (Cu)	86,5564	0,0865564
	MUESTRA 2.4.2	ZINC (Zn)	154,4788	0,1544788
		CADMIO (Cd)	152,2405	0,1522405
		PLOMO (Pb)	129,2106	0,1292106
		COBRE (Cu)	262,4277	0,2624277
PUNTO 5	MUESTRA 2.5.1	ZINC (Zn)	11543,426	11,543426
		CADMIO (Cd)	335,54325	0,33554325
		PLOMO (Pb)	214,8594	0,2148594
		COBRE (Cu)	310,2845	0,3102845
	MUESTRA 2.5.2	ZINC (Zn)	14424,8281	14,4248281
		CADMIO (Cd)	534,65445	0,53465445
		PLOMO (Pb)	126,6247	0,1266247
		COBRE (Cu)	810,5435	0,8105435
PUNTO 6	MUESTRA 2.6.1	ZINC (Zn)	411,87	0,41187
		CADMIO (Cd)	46	0,046
		PLOMO (Pb)	252,56	0,25256
		COBRE (Cu)	232,257	0,232257
	MUESTRA 2.6.2	ZINC (Zn)	477,94	0,47794
		CADMIO (Cd)	227,255	0,227255
		PLOMO (Pb)	41,331	0,041331
		COBRE (Cu)	453,65423	0,45365423
BLANCO	BLANCO 2	ZINC (Zn)	1200,44	1,20044
		CADMIO (Cd)	60,21	0,06021
		PLOMO (Pb)	130,33	0,13033
		COBRE (Cu)	88,8	0,0888

Fuente: Los autores

Resultados Obtenidos del Análisis, Muestreo 3

		METAL A ANALIZAR	RESULTADO (PPb)	RESULTADO (PPm)
PUNTO 1	MUESTRA 3.1.1	ZINC (Zn)	1404,97533	1,40497533
		CADMIO (Cd)	308,097	0,308097
		PLOMO (Pb)	897,98617	0,89798617
		COBRE (Cu)	690,73	0,69073
	MUESTRA 3.1.2	ZINC (Zn)	286,085953	0,286085953
		CADMIO (Cd)	10,23394	0,01023394
		PLOMO (Pb)	137,06392	0,13706392
		COBRE (Cu)	357,788036	0,357788036
PUNTO 2	MUESTRA 3.2.1	ZINC (Zn)	1697,73573	1,69773573
		CADMIO (Cd)	255,5432	0,2555432
		PLOMO (Pb)	241,965957	0,241965957
		COBRE (Cu)	92,8986083	0,092898608
	MUESTRA 3.2.2	ZINC (Zn)	771,938795	0,771938795
		CADMIO (Cd)	134,4563	0,1344563
		PLOMO (Pb)	563,4528	0,5634528
		COBRE (Cu)	207,973589	0,207973589
PUNTO 3	MUESTRA 3.3.1	ZINC (Zn)	533,959473	0,533959473
		CADMIO (Cd)	148,5285	0,1485285
		PLOMO (Pb)	352,4035	0,3524035
		COBRE (Cu)	97,768	0,097768
	MUESTRA 3.3.2	ZINC (Zn)	800,973964	0,800973964
		CADMIO (Cd)	552,150087	0,552150087
		PLOMO (Pb)	255,258354	0,255258354
		COBRE (Cu)	274,307909	0,274307909
PUNTO 4	MUESTRA 3.4.1	ZINC (Zn)	33357,8403	33,3578403
		CADMIO (Cd)	7,93	0,00793
		PLOMO (Pb)	400,754427	0,400754427
		COBRE (Cu)	80,5637374	0,080563737
	MUESTRA 3.4.2	ZINC (Zn)	28353,7506	28,3537506
		CADMIO (Cd)	687,40086	0,68740086
		PLOMO (Pb)	585,09321	0,58509321
		COBRE (Cu)	110,43785	0,11043785
PUNTO 5	MUESTRA 3.5.1	ZINC (Zn)	9664,19004	9,66419004
		CADMIO (Cd)	1,3	0,0013
		PLOMO (Pb)	168,800226	0,168800226
		COBRE (Cu)	412,349686	0,412349686
	MUESTRA 3.5.2	ZINC (Zn)	2280,26503	2,28026503
		CADMIO (Cd)	8,54	0,00854
		PLOMO (Pb)	89,254758	0,089254758
		COBRE (Cu)	208,727524	0,208727524
PUNTO 6	MUESTRA 3.6.1	ZINC (Zn)	3413,38615	3,41338615
		CADMIO (Cd)	3,3	0,0033
		PLOMO (Pb)	789,5378	0,7895378
		COBRE (Cu)	326,8385	0,3268385
	MUESTRA 3.6.2	ZINC (Zn)	2690,082093	2,690082093
		CADMIO (Cd)	0,63	0,00063
		PLOMO (Pb)	876,3289	0,8763289
		COBRE (Cu)	105,751	0,105751
BLANCO	BLANCO 3	ZINC (Zn)	40,4082742	0,040408274
		CADMIO (Cd)	31,5	0,0315
		PLOMO (Pb)	37,4197508	0,037419751
		COBRE (Cu)	-70,43	-0,07043

Fuente: Los autores

Resultados Obtenidos del Análisis, Muestreo 4

		METAL A ANALIZAR	RESULTADO (PPb)	RESULTADO (PPm)
PUNTO 1	MUESTRA 4.1.1	ZINC (Zn)	1536,68735	1,53668735
		CADMIO (Cd)	432,234026	0,432234026
		PLOMO (Pb)	204,037	0,204037
		COBRE (Cu)	444,347044	0,444347044
	MUESTRA 4.1.2	ZINC (Zn)	628,685989	0,628685989
		CADMIO (Cd)	271,961279	0,271961279
		PLOMO (Pb)	372,645834	0,372645834
		COBRE (Cu)	551,485208	0,551485208
PUNTO 2	MUESTRA 4.2.1	ZINC (Zn)	103,734651	0,103734651
		CADMIO (Cd)	90,0368802	0,09003688
		PLOMO (Pb)	398,817136	0,398817136
		COBRE (Cu)	313,67417	0,31367417
	MUESTRA 4.2.2	ZINC (Zn)	432,842321	0,432842321
		CADMIO (Cd)	150,176334	0,150176334
		PLOMO (Pb)	326,312422	0,326312422
		COBRE (Cu)	256,43312	0,25643312
PUNTO 3	MUESTRA 4.3.1	ZINC (Zn)	8397,14921	8,39714921
		CADMIO (Cd)	389,92529	0,38992529
		PLOMO (Pb)	2439,22257	2,43922257
		COBRE (Cu)	2787,22856	2,78722856
	MUESTRA 4.3.2	ZINC (Zn)	12332,26812	12,33226812
		CADMIO (Cd)	427,34622	0,42734622
		PLOMO (Pb)	3143,83362	3,14383362
		COBRE (Cu)	2622,51428	2,62251428
PUNTO 4	MUESTRA 4.4.1	ZINC (Zn)	4039,89924	4,03989924
		CADMIO (Cd)	2710,60462	2,71060462
		PLOMO (Pb)	2880,41053	2,88041053
		COBRE (Cu)	5058,6513	5,0586513
	MUESTRA 4.4.2	ZINC (Zn)	3433,56612	3,43356612
		CADMIO (Cd)	3612,71326	3,61271326
		PLOMO (Pb)	2433,23612	2,43323612
		COBRE (Cu)	3178,6351	3,1786351
PUNTO 5	MUESTRA 4.5.1	ZINC (Zn)	2332,10562	2,33210562
		CADMIO (Cd)	3173,45623	3,17345623
		PLOMO (Pb)	103,845643	0,103845643
		COBRE (Cu)	1586,196734	1,586196734
	MUESTRA 4.5.2	ZINC (Zn)	9864,32232	9,86432232
		CADMIO (Cd)	4176,11553	4,17611553
		PLOMO (Pb)	2399,47657	2,39947657
		COBRE (Cu)	1516,77232	1,51677232
PUNTO 6	MUESTRA 4.6.1	ZINC (Zn)	1173,53884	1,17353884
		CADMIO (Cd)	984,429855	0,984429855
		PLOMO (Pb)	432,86743	0,43286743
		COBRE (Cu)	734,67432	0,73467432
	MUESTRA 4.6.2	ZINC (Zn)	2113,876439	2,113876439
		CADMIO (Cd)	338,876356	0,338876356
		PLOMO (Pb)	176,395835	0,176395835
		COBRE (Cu)	223,678354	0,223678354

Fuente: Los autores

Concentración de metales pesados por estación

ESTACIONES	Zn	Cd	Pb	Cu
ESTACION 1	3,65	0,26	0,44	0,45
ESTACION 2	4,25	0,24	0,53	0,27
ESTACION 3	4,17	0,39	1,18	1,42
ESTACION 4	10,48	1,53	1,12	1,3
ESTACION 5	6,8	1,054	0,42	0,67
ESTACION 6	1,41	0,21	0,37	0,28

Fuente: Los autores

ANEXO 5 ABREVIATURAS

ppm: partes por millón

ppb: partes por billón

Zn: Zinc

Cu: Cobre

Pb: Plomo

Cd: Cadmio

Pto: puerto

GESAMP: Group of experts on the scientific aspects of marine pollution

PbCl₂: Dicloruro de Plomo

PbCO₃: Carbonato plumboso

Pb (OH)₂: Hidróxido plumboso

V: Vanadio

Cr: Cromo

Mo: Molibdeno

Mn: Manganeso

Fe: Hierro

Co: Cobalto

Ni: Niquel

UTM: Universal Transverse Mercator

ml: mililitros

RPM: revoluciones por minuto

V: Voltio

E: estación

ACP: análisis componentes principales