



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales

**“CARACTERIZACIÓN FÍSICO, QUÍMICA Y ECOTOXICOLÓGICA DE
SEDIMENTOS PROVENIENTES DE CUATRO SITIOS DEL RIO DAULE”**

TESIS DE GRADO

Previa la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

LAILA DENIS SANTANA AGUILAR

GUAYAQUIL-ECUADOR

AÑO

2014

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios sobre todo, por las bendiciones y las oportunidades que me ha permitido aprovechar en la vida, porque siempre guía mis pasos y por permitirme día a día salir adelante para poder alcanzar mis metas.

Agradezco también a mis padres por ayudarme a subir cada peldaño en mi vida personal y en mi vida profesional, por darme la educación principal del hogar, por su apoyo y sobre todo por la oportunidad de estudiar y así poder cumplir unas de mis más valiosas metas en esta vida.

A Guillermo, mi esposo y amigo, parte muy importante de mi vida,

que me ha apoyado de forma incondicional en todo momento, en especial en la culminación de este trabajo y es fuente de calma y consejo cada día. T.A.

A mi Director de tesis PhD. Justo Huayamave, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo en la parte investigativa y científica, por sus extensos conocimientos, que fueron piezas claves para el desarrollo de esta tesis, a la PhD Olga González por su guía, sus valiosos consejos y por la valiosa enseñanza de perseverancia, dedicación y esfuerzo.

A mis amigos, compañeros,
colaboradores y demás un eterno
agradecimiento por su ayuda.

Laila Denis Santana Aguilar

DEDICATORIA

A Dios

A mis padres, mi esposo y mi familia

Laila Denis Santana Aguilar

TRIBUNAL

Dr. Peter Iza
PRESIDENTE DE TRIBUNAL

Dr. Justo Huayamave
DIRECTOR DE TESIS

PhD. Luis Domínguez
VOCAL PRINCIPAL

Dra. María Lourdes Mendoza
VOCAL ALTERNO

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Proyecto de Tesis de Grado, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

Laila Denis Santana Aguilar

RESUMEN

La tesis: “Caracterización físico, química y ecotoxicológica de sedimentos provenientes de cuatro sitios del río Daule”, se llevó a cabo en los laboratorios de espectrometría y de aguas del Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales de la Escuela Superior Politécnica de Litoral (ESPOL), campus Gustavo Galindo.

Este estudio busca conocer a través de los sedimentos superficiales el estado ambiental en el que se encuentra el río Daule, esto es, si existe presencia de contaminación. Con la caracterización toxicológica de los sedimentos la cual sirve como herramienta en la determinación de las fuentes de polución de los sistemas acuáticos se llevará a cabo en un periodo corto la medición de los efectos letales que producen los contaminantes sobre un organismo invertebrado, la bacteria lumiscente *Vibrio Fischeri*.

La importancia del análisis de los sedimentos se debe fundamentalmente a que estos adsorben y liberan contaminantes a la columna de agua. Comúnmente, los poluentes ingresan a los sistemas acuáticos a través de descargas de efluentes industriales, urbanos y arrastre por escorrentía de compuestos agrícolas y entre otros. Entre los contaminantes que pueden ser liberados al ambiente acuático junto con los residuos agrícolas son los pesticidas

organoclorados los cuales se caracterizan por su resistencia a la biodegradación, su elevada estabilidad química y térmica. Adicionalmente, a más de pesticidas organoclorados, los compuestos que fueron evaluados en este trabajo doctoral fueron bifenilos policlorados, metales pesados y contenido de materia orgánica.

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
COPs	Contaminantes Orgánicos Persistentes
CPs	Contaminantes persistentes
POCs	Pesticidas Organoclorados
BPCs	Bifenilos Policlorados
pH	Potencial de Hidrógeno
OD	Oxígeno disuelto
MO	Materia Orgánica
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
HCB	Hexaclorobencenos
DDPC	Dibenzo-para-dioxinas Policlorados
DFPC's	Dibenzo-furanos Policlorados
DDT	Dicloro difenil Tricloroetano

HCH	Hexaclorohexanos
TULSMA	Texto Unificado de la Legislación Ambiental del Ecuador
LMP	Límite Máximo Permisible
ASV	Ácido Sulfúrico volátil
EPA	Environmental Protection Agency of United States
HAP's	Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos
NADH	Nicotinamida Adenina Dinucleótido
FMN	Flavin Mononucleótido
POFs	Pesticidas organofosforados
GPS	Sistema de Posicionamiento Global
Inh	Inhibición del Crecimiento
FIL	Flujo Inicial de Luminosidad
ELS	Extracción liquido-sólido
CG	Cromatografía de Gases

CCAANZ	Consejo de conservación ambiental de Australia y Nueva Zelanda.
GCSC	Guía de calidad de sedimentos en aguas dulces de Canadá
GIMAO	Niveles guías interinos del ministerio del ambiente de Ontario
VLR	Valor límite referencial
Pb	Plomo
Cd	Cadmio
Zn	Zinc
Ni	Níquel
Cu	Cobre
Mn	Manganeso

Hg Mercurio

Ag Plata

Cr Cromo

SIMBOLOGIA

%	Porcentaje
μg	Microgramo
Kg	Kilogramo
mg	Miligramos
L	Litro
mm	Milímetro
°C	Grados centígrados
nm	Nanómetros
W	Sur
O	Oeste
Km	Kilometro
m	Metro
m ²	Metro al cuadrado

N	Normalidad
M	Molar
μm	Micrómetro
ml	Mililitro
Kpa	Kilopascal
g	Gramos

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	I
DEDICATORIA.....	III
TRIBUNAL	IV
DECLARACIÓN EXPRESA	V
RESUMEN.....	VI
ABREVIATURAS	VIII
SIMBOLOGIA	XII
INDICE GENERAL	XIV
ÍNDICE DE FIGURAS	XVIII
ÍNDICE DE TABLAS	XIX
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	XX
CAPITULO 1.	
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Importancia ambiental de los sistemas acuáticos.....	1
1.2. Sistema de estudio: Río Daule.....	3
1.2.1. Uso del río Daule como fuente de agua	5
1.3. Definición del problema.....	6

1.4. Objetivos.....	9
1.4.1. Objetivo general.....	9
1.4.2. Objetivos específicos.....	9
1.5. Metodología general.....	10
CAPÍTULO 2.	
2. MARCO TEÓRICO.....	14
2.1. Compuestos Orgánicos.....	14
2.1.1. Contaminantes orgánicos persistentes (COPs).....	14
2.1.1.1. Pesticidas organoclorados (POCs).....	15
2.1.1.2. Bifenilos Policlorados (BPCs).....	20
2.2. Metales pesados.....	25
2.3. Problemática de los sedimentos de ambientes acuáticos.....	29
2.3.1. Generalidades.....	29
2.3.2. Arrastre y transporte de sedimentos.....	31
2.3.3. Importancia del estudio de los sedimentos en ambientes acuáticos.....	32
2.3.4. Geoquímica de los sedimentos.....	35
2.3.5. Biota asociada a los sedimentos.....	38

2.3.6. Estrategias de evaluación de efectos de sedimentos contaminados	39
2.3.6.1. Ecotoxicidad.....	41
2.3.7. Antecedentes de contaminación en sedimentos	51
CAPITULO 3.	
3. METODOLOGÍA.....	55
3.1. Muestreo del sedimento	55
3.1.1. Estaciones de muestreo.....	555
3.1.2. Recogida, transporte y conservación de las muestras	577
3.2. Secado.....	588
3.3. Granulometría de los sedimentos.....	59
3.4. Determinaciones realizadas in situ en aguas del río Daule	61
3.4.1. Fundamento del análisis de potencial de hidrógeno.....	61
3.4.2. Fundamento del análisis de oxígeno disuelto.....	61
3.5. Técnicas analíticas utilizadas en la caracterización ecotoxicológica y físico-química del sedimento	62
3.5.1. Metodología general del ensayo de toxicidad	63
3.5.2. Contaminantes orgánicos persistentes (pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados)	66
3.5.3. Fundamento del análisis de materia orgánica (%MO)	71

3.5.4. Fundamento del análisis de metales pesados	73
CAPITULO 4.	
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	78
4.1. Granulometría	78
4.2. Análisis in situ realizado en el agua del río Daule	81
4.2.1. Potencial de hidrógeno (pH) en aguas del río Daule	81
4.2.2. Variación de oxígeno disuelto (OD) en aguas del río Daule	83
4.3. Resultados físico-químicos en sedimentos del río Daule	86
4.3.1. Contenido de Pesticidas organoclorados (POC)	86
4.3.2. Contenido de bifenilos policlorados (BPCs)	94
4.3.3. Contenido de materia orgánica en sedimentos (%MO)	97
4.3.4. Metales pesados en sedimentos del río Daule	102
4.3.4.1. Contenido de cadmio	102
4.3.4.2. Contenido de cromo	104
4.3.4.3. Contenido de cobre	107
4.3.4.4. Contenido de zinc.....	109
4.3.4.5. Contenido de níquel	111
4.4. Resultados ecotoxicológicos en sedimentos del río Daule	113
CAPITULO 5.	
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	120

5.1. Conclusiones	120
5.2. Recomendaciones	125
BIBLIOGRAFÍA.....	126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Ubicación de los sitios de muestreo a lo largo del río Daule, Estación: (A) Pascuales km 16.5, (B) Capeira Km 23, (C) Nobol Km 36, (D) Daule Km 43.	4
Figura 1.2.	Descripción de la metodología general	11
Figura 2.1.	Estructura general del BPC donde X representa un átomo de cloro o de hidrógeno	21
Figura 3.1.	Muestreo de sedimentos	58
Figura 3.2.	Secado de muestras	59
Figura 3.3.	Tamizador portátil utilizado en la distribución del tamaño de partícula de sedimentos.	60
Figura 3.4.	Medio de incubación Dyprel	66
Figura 3.5.	Luminómetro OPTOCOMP I	66
Figura 3.6.	Cromatógrafo de gases	71
Figura 3.7.	Pesaje de la muestra	73

Figura 3.8.	Proceso de calcinación de la muestra dentro de la mufla.	73
Figura 3.9.	Espectrofotómetro de absorción atómica	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Guía efecto de calidad de sedimentos en pesticidas organoclorados.	19
Tabla II.	Límite máximo permisible (LMP) de POCs según el uso de las aguas.	20
Tabla III.	Guía efecto de calidad de sedimentos en bifenilos policlorados (BPCs).	23
Tabla IV.	Límite máximo permisible (LMP) de BPCs según el uso de las aguas.	24
Tabla V.	Guía efecto de calidad de sedimentos en metales pesados.	28
Tabla VI.	Límite máximo permisible de metales pesados según el uso de las aguas.	29
Tabla VII.	Organismos empleados en bioensayos de toxicidad aguda, subcrónica y crónica.	45

Tabla VIII.	Posicionamiento de los puntos de muestreo en el Río Daule.	55
Tabla IX.	Técnicas analíticas para medición de los parámetros de calidad del río Daule.	62

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1.	Variación granulométrica de cuatro sitios del río Daule (km 16.5, km 23, km 36 y km 43 vía a Daule).	80
Gráfico 4.2.	Variación de pH en aguas arriba y abajo del río Daule	83
Gráfico 4.3.	Variación de oxígeno disuelto en aguas arriba y abajo del río Daule	85
Gráfico 4.4.	Resumen de los resultados de pesticidas organoclorados analizados en los sedimentos de las estaciones del km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule.	87
Gráfico 4.5.	Relación entre el contenido total de pesticidas organoclorados y el porcentaje granulométrico en sedimentos del río Daule.	93
Gráfico 4.6.	Concentración total de bifenilos policlorados (BPCs)	95

obtenidos en sedimentos fluviales de las estaciones del km 16.5, km 23, km 36 y km 43 vía Daule.

Gráfico 4.7.	Valores réplica del porcentaje de materia orgánica en el km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule obtenido de abril a junio.	99
Gráfico 4.8.	Valores réplica del porcentaje de materia orgánica en el km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule obtenido de mayo a julio.	100
Gráfico 4.9.	Porcentaje promedio de materia orgánica encontrado en el km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule	101
Gráfico 4.10.	Contenido de cadmio analizado en sedimentos de las estaciones km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule	104
Gráfico 4.11.	Contenido de cromo analizado en sedimentos de las estaciones km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule	105
Gráfico 4.12.	Contenido de cobre analizado en sedimentos de las estaciones km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule	108
Gráfico 4.13.	Concentración de zinc analizado en sedimentos de las estaciones km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule	110
Gráfico 4.14.	Contenido de níquel analizado en sedimentos de las estaciones km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule.	112
Gráfico 4.15.	Ecotoxicidad aguda y materia orgánica en sedimentos	114
Gráfico 4.16.	Ecotoxicidad e Influencia de POCs y BPCs en	117

sedimentos del río Daule.

Gráfico 4.17. Ecotoxicidad y metales pesados en sedimentos del río Daule.

CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Importancia ambiental de los sistemas acuáticos

El manejo integral de los recursos hídricos particularmente fuentes de provisión de agua dulce ha cobrado gran relevancia, esto puede deberse a la preocupación general que origina el contar únicamente con el 0.3 % de agua dulce del planeta, a más de lo citado, el hecho de que los sistemas de agua dulce son vistos como hábitats que acogen una gran diversidad de peces y todos los organismos vertebrados, pero sobre todo ya que estos sirven como fuente de riquezas para el consumo humano [1]. En la actualidad, sitios tales como Estados Unidos y Europa muestran altos niveles de degeneración hidrológica [1], Por ello, se torna necesario que los sistemas de agua dulce sean custodiados a través de gestiones realizadas por entes ambientales.

A nivel mundial la contaminación del ambiente es un tema que afecta a la sociedad contemporánea, debido a las alteraciones producidas en el ecosistema. En Ecuador el tema que discute la conservación de los sistemas acuáticos se está abordando, sin embargo, los diversos métodos empleados en la explotación de los recursos acuíferos y el

acelerado proceso de urbanización ha conseguido alterar precozmente sus condiciones ambientales. Si bien es cierto, el proceso de desarrollo ha contribuido con la economía del país pero a su vez este crecimiento ha desestabilizado uno de los recursos básicos fundamentales como es el agua [2].

Se ha identificado que uno de los problemas ambientales más serios en Ecuador es el uso de sus cauces, estuarios y lagos como receptores de descargas de alcantarillado público, efluentes urbanos, efluentes industriales y residuos agroquímicos [3]. Uno de los principales casos de contaminación tanto en el ámbito urbano como en el rural se presenta en la ciudad de Guayaquil, en esta ciudad habitan alrededor de 2'291.158 personas, del total tan solo 42% cuenta con servicio de alcantarillado público mientras que el 56% restante descargan directamente sus residuos sin un tratamiento previo [4-5]. Otro factor que afecta duramente la calidad del agua y eleva los niveles de contaminación en este componente ha sido el proceso de industrialización desarrollado a partir de la década de los sesenta, producto de las operaciones en las manufacturas se generan desechos sólidos y líquidos. Por otro lado si la empresa no

dispone de un sistema de tratamiento de aguas residuales, los efluentes son descargados directamente a un cuerpo de agua [7].

1.2. Sistema de estudio: Río Daule

El río Daule es el afluente más importante de la costa, este sistema se origina en el nudo de Sandomo, en los bosques de Santo Domingo de los Colorados, muy cerca de San Miguel un pueblo que denomina Peripa al río Daule, en su trayecto acepta el caudal de los tributarios Colimes, Puca y Pula [8], orientándose de norte a sur para finalmente unirse al río Babahoyo y formar juntos el río Guayas [9].

El río Daule tiene una extensión cercana a 300 km y su cuenca hidrográfica mide 11 756 km², entre las ciudades ubicadas sobre los márgenes del río Daule se halla Balzar, Daule, Colimes, Palestina, Santa Lucia, Nobol, Guayaquil y Pichincha un cantón perteneciente a la provincia de Manabí [10].

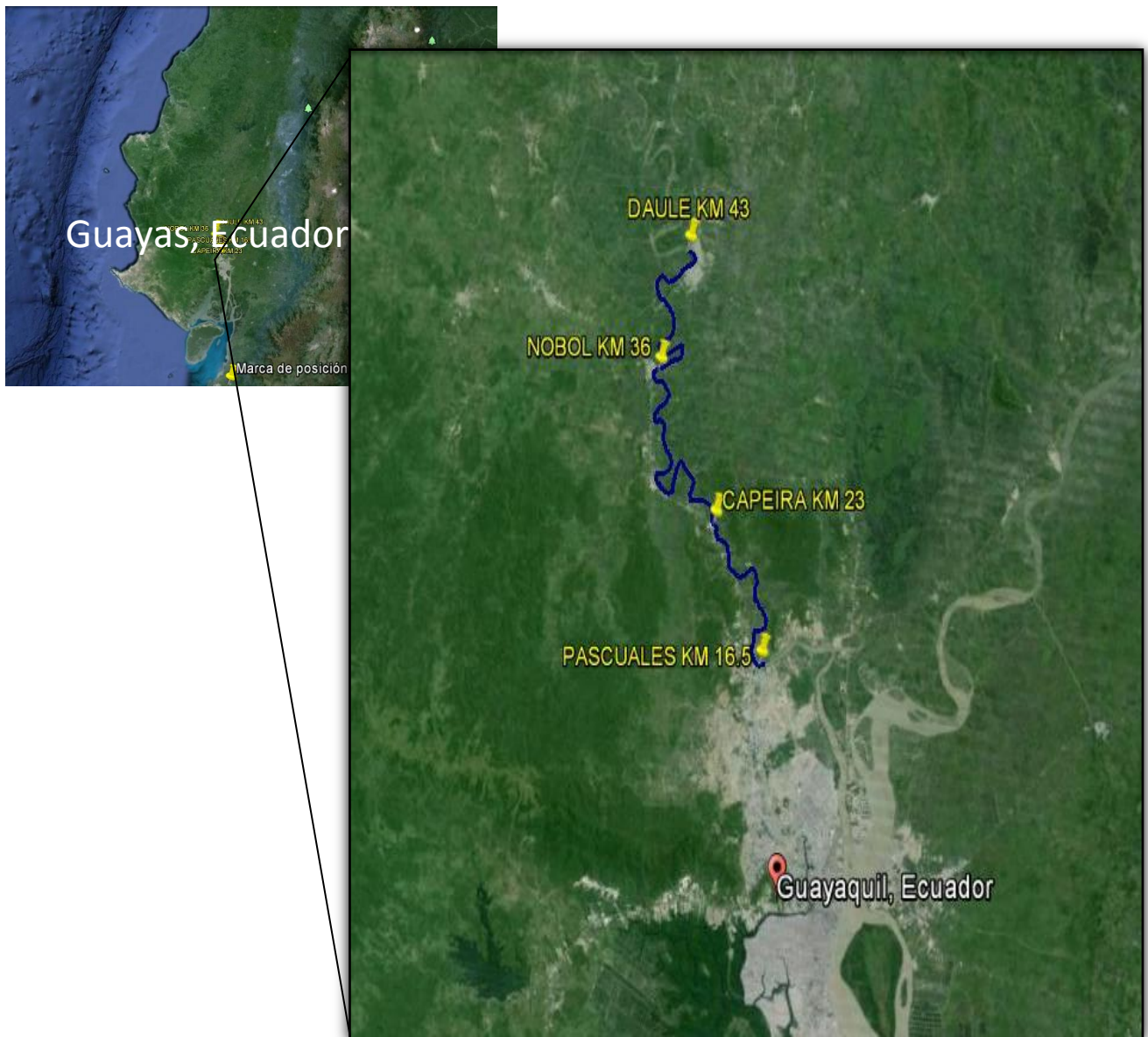


Figura 1.1. Ubicación de los sitios de muestreo a lo largo del río Daule, Estación: (A) Pascuales km 16.5, (B) Capeira Km 23, (C) Nobol Km 36, (D) Daule Km 43. **Fuente:** Google Earth.

1.2.1. Uso del río Daule como fuente de agua

En Ecuador la importancia de este afluente se reconoce por el uso de sus aguas y como depósito de captación. Este sistema es empleado como fuente de abastecimiento en plantas potabilizadoras de agua en Guayaquil, Daule y Pichincha en Manabí [11], de forma similar sirve como suministro de embalses tales como la presa Daule-Peripa situada en el cantón El Empalme y la represa Esperanza en Manabí cuyas aguas almacenadas son destinadas para el consumo humano y el riego de cultivos [12]. En este contexto también se destaca el proyecto de Trasvase de la provincia de Santa Elena, el cual consiste en captar agua del río Daule y transportarla mediante canales hasta la presa Chongón, sitio dotado de equipos de riego tecnificado para sistema de aspersion con el objetivo de irrigar la producción agrícola, Santa Elena específicamente en el sector agrícola desde hace muchos años ha sido una región árida y desprovista de agua, por lo que la población de esta provincia considera relevante este proyecto [13]. En general, las riquezas de este sistema hídrico son utilizadas como materia prima en los procesos de generación de electricidad, el

riego de cultivos y en la pesca artesanal por consiguiente se involucra el componente biótico el cual es utilizado con frecuencia en la dieta de las poblaciones establecidas en las riberas del río.

Por otro lado, en cuanto a uso el río Daule es mal empleado en el vertido de efluentes industriales y urbanos. Entre aquellos que depositan directamente sus residuos sólidos sin un tratamiento previo o empleando tratamientos inadecuados se hallan los cantones Pichincha en la provincia de Manabí, Colimes, Santa Lucía, Balzar, Daule, Nobol y otras pequeñas poblaciones en la provincia del Guayas, a más de esto el impacto se agudiza al considerar la descarga de residuos de agroquímicos utilizados en la agricultura [7,13].

1.3. Definición del problema

Las descargas residuales o aquellos agentes químicos que son arrastrados hacia los sistemas hídricos a través de escorrentía influyen en las condiciones ambientales del agua y de los sedimentos y por consiguiente intervienen en la calidad de la fauna y flora del ambiente en el que los poluentes son liberados [14]. En este contexto

se resalta la importancia del análisis de los sedimentos depositados en el fondo del río Daule, los cuales son arrastrados con la corriente del caudal. El análisis de los sedimentos es importante debido a que estos son sumideros de contaminantes persistentes (CPs), los CPs son sustancias químicas tóxicas que se acumulan en el cuerpo de la fauna silvestre y de las personas, entre estos compuestos se encuentran dioxinas, furanos, bifenilos policlorados (BPCs), pesticidas organoclorados (POCs), metales pesados y entre otros [15]. La biodisponibilidad de dichos contaminantes no puede ser determinada únicamente mediante el análisis de las características físico-químicas de las fracciones de sedimentos en el río Daule, sino también a través de la evaluación del potencial de toxicidad de los contaminantes vertidos de los efluentes industriales y urbanos reflejados en los extractos de sedimentos y, por tanto, la calidad del agua del río.

La contaminación que se exhibe en los ecosistemas de agua dulce desde décadas atrás ha despertado preocupación en la población local y nacional. El Daule es uno de los ríos más importantes que ha generado esta inquietud [14], esto podría deberse a los asentamientos de tipo industrial y urbanos ubicados en las riberas del

río. En el caso de las industrias establecidas, el temor consiste en que los residuos sólidos o líquidos que son obtenidos al final de sus procesos de producción podrían ser descargados a esta fuente de provisión de agua, de forma similar los compuestos químicos empleados en la agricultura y entre otros agentes de polución podrían afectar este sistema hídrico. En general, los contaminantes depositados son adsorbidos en los sedimentos de fondo y por interacción pueden regresar a la columna de agua [15-17] y debido a la relación existente entre la columna de agua y los sedimentos, la realidad que podría representar el uso de este sistema acuático por el posible ingreso de sustancias tóxicas a través de la cadena trófica [18], sería afectar tanto a organismos acuáticos como al ser humano.

La contribución de este estudio es dar a conocer la calidad de los sedimentos de este medio y por consiguiente la del agua empleada por los habitantes de algunas ciudades de la costa. Este análisis se llevará a cabo a través de la caracterización físico-química y toxicológica de sedimentos, lo cual permitirá evaluar el grado de contaminación de los sedimentos de un tramo del río Daule y examinar la influencia de las características físicas y químicas de los poluentes sobre organismos inferiores.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Evaluar la calidad de los sedimentos de los sitios seleccionados del río Daule para proporcionar información útil que quede a disposición de las entidades ambientales.

1.4.2. Objetivos específicos

- Determinar la supervivencia de la especie prueba en condiciones de laboratorio como puntos finales de evaluación en bioensayos de toxicidad.
- Analizar la variabilidad en los bioensayos por respuesta a la exposición a tóxicos de referencia.
- Relacionar el uso de ensayos físico-químicos y ecotoxicológico en la descripción de propiedades físicas y químicas de los sedimentos con la finalidad de determinar la fuente de contaminación.
- Estudiar la biodisponibilidad de metales pesados, pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados en

sedimento de fondo determinando el alcance de estas variables químicas a través de ensayos de toxicidad.

1.5. Metodología general

La metodología establecida en este estudio se divide en cinco etapas representadas en la Figura 1.1.

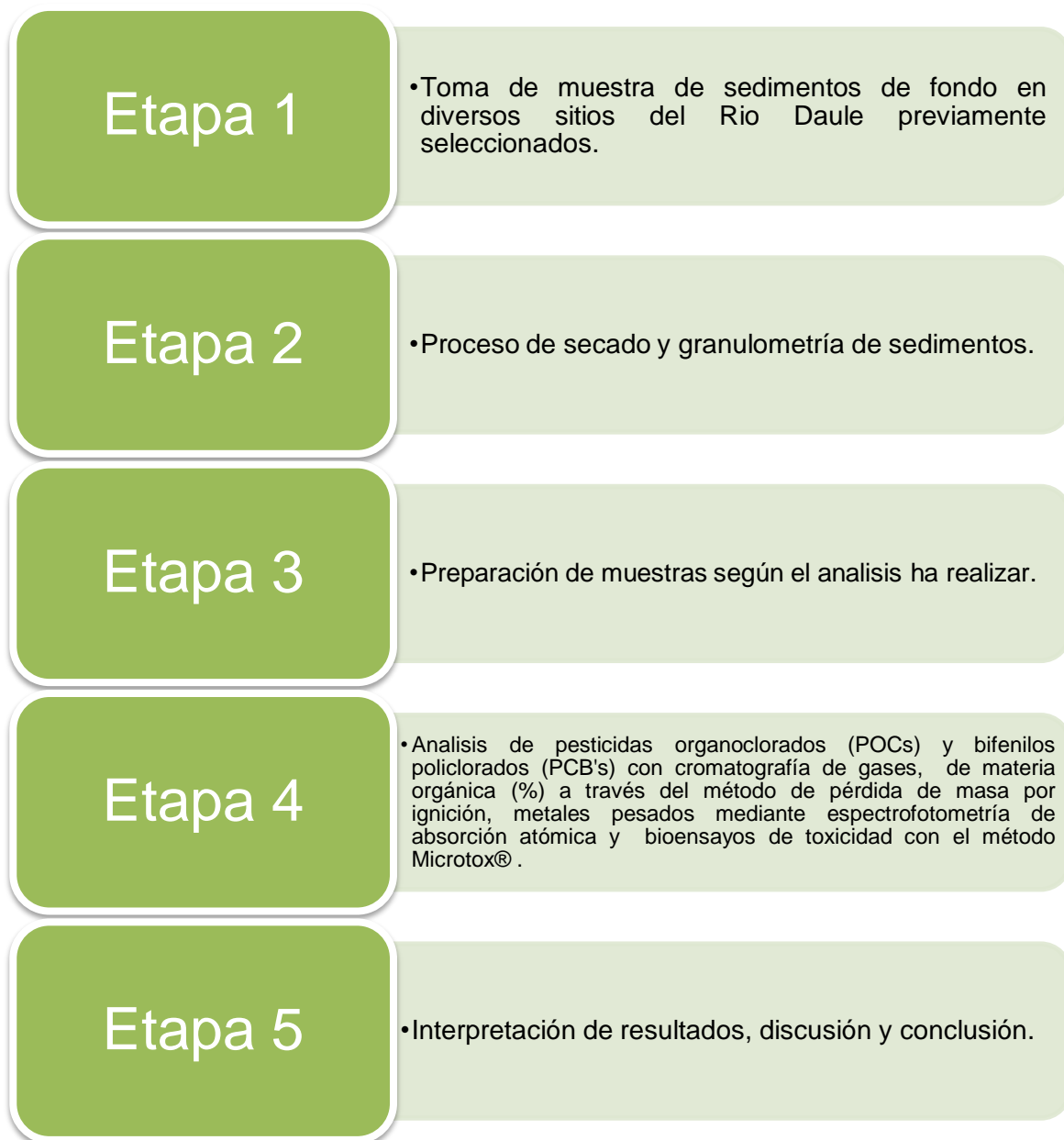


Figura 1.2. Descripción de la metodología general

La **etapa 1** corresponde a la selección de los puntos de muestreo y recolección de muestras de específicamente cuatros estaciones, en los sitios de monitoreo también como información adicional se registrarán las condiciones ambientales de las aguas del rio tales como pH, oxígeno disuelto y conductividad.

En la **etapa 2** con el fin de realizar los ensayos de metales pesados, pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados, materia orgánica y toxicidad, la muestra recogida es secada y posteriormente tamizada con diferentes mallas (150, 106, 63 y 38 μm), esto se realiza con el fin de obtener una matriz homogénea menor a 63 μm que ayudará a efectuar un mejor análisis.

En relación a la **etapa 3**, previo a las pruebas de toxicidad, la muestra a emplearse debe ser procesada según la metodología Microtox[®], de forma similar las muestras requirieron preparativa anticipada para llevar a cabo el análisis e identificación de metales pesados, pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados y porcentaje de materia orgánica.

La **etapa 4** consiste en la identificación y cuantificación del contenido de pesticidas organoclorados (POCs), bifenilos Policlorados (BPCs),

metales pesados, materia orgánica (MO) y el índice de inhibición de las especies expuestas a contaminantes tóxicos a través de bioensayos de toxicidad.

En la **etapa 5** se interpretarán los resultados obtenidos y estos se compararán entre sí, el origen de la contaminación en caso de existir podrá ser hallado a través del ensayo ecotoxicológico en conjunto con el físico-químico, de esta forma se podrá evaluar la calidad de los sedimentos y emitir un criterio en respuesta a los resultados dados.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Compuestos Orgánicos

2.1.1. Contaminantes orgánicos persistentes (COPs)

Los COPs se generan a partir de compuestos químicos industriales o son subproductos de procesos de la industria química [19] y se conocen por ser altamente nocivos tanto para el ecosistema como para la salud humana. Debido al carácter volátil de los COPs, estos generalmente se transportan en las corrientes de aire, sin embargo por efecto de los cambios climáticos, los compuestos que se encuentran en la atmósfera se precipitan hacia la superficie, al ingresar al ambiente dichos contaminantes acceden a la cadena trófica [19-20].

Por otra parte, en 1997 el programa de las naciones unidas para el ambiente (PNUMA) realizó extensas actividades en contra de la difusión de los contaminantes orgánicos persistentes [21], sin embargo fue en 2004 cuando entro en vigor el tratado que cita medidas precautelarias en contra de los COPs, el cual fue concertado durante la convención de Estocolmo, dicho escrito busca salvaguardar la salud de seres humanos y el ecosistema y

por ende disminuir el uso, producción y descarga de compuestos altamente estables a la degradación [22]. Cabe destacar que Ecuador es uno de los países firmantes del convenio y se encuentra comprometido a cumplir con un plan de implementación del acuerdo desde 2009 [23].

Entre los compuestos orgánicos persistentes se encuentran pesticidas organoclorados (POCs), bifenilos policlorados (BPCs), hexaclorobencenos (HCB), dibenzo-para-dioxinas policloradas (DDPC) y dibenzo-furanos policlorados (DFPCs) [21- 23].

2.1.1.1. Pesticidas organoclorados (POCs)

Los pesticidas son aquellas sustancias o mezclas de sustancias empleadas asiduamente en la prevención, combate y control de plagas que afectan plantas y animales y por consiguiente a la industria en sus procesos de fabricación, conservación, distribución y transporte de materia prima y producto terminado [6]. Los plaguicidas se pueden clasificar por su naturaleza química (orgánica e inorgánica), por su mecanismo de acción y por el organismo que afectan es decir según su uso el que puede ser en contra de pestes vegetales,

vectores de humanos y otros [24-25]. La amplia utilización de pesticidas organoclorados (POCs) se remonta desde 1939 con el DDT (dicloro difenil tricloroetano), dos de las principales razones que conlleva al uso de pesticidas organoclorados es que el costo que implica su adquisición es mínimo y por otro lado la persistencia del mismo al contener ingredientes que lo convierten en sustancias estables [6], garantizando una óptima producción para el sector agrícola, sin embargo una desventaja de su utilización es la lipofilia y por ende la bioacumulación [26-28]. Los OC son compuestos que se mantienen perennes en el ambiente debido al tiempo que toman estos en degradarse al exponerse a condiciones ambientales extremas. Entre los POCs que resisten a la biodegradación se halla el toxafeno (11 años), el DDT y endrin (10 años), clordano (8 años), dieldrin (7 años), aldrín (5 años), heptacloro (4 años) y lindano o gamma HCH (2 años) [24].

La mayoría de los productos químicos empleados como plaguicidas son considerados tóxicos, declarados como contaminantes orgánicos persistentes o perturbadores químicos del sistema endocrino [25,29], llegando a atentar contra la salud del ecosistema y la del ser humano provocando mutagénesis, teratogénesis, déficit neurológico, afecta el sistema endocrino y perturba los procesos de reproducción [20, 25-26].

El uso extensivo de pesticidas organoclorados en el control de plagas ha conllevado a efectos contrarios al tratarse de sustancias persistentes a la degradación biológica [26]. Estos se adhieren a los tejidos en plantas, penetran la piel de organismos acuáticos, son poco solubles en agua, se acumulan en los suelos y en la atmósfera y son capaces de trasladarse desde suelos agrícolas a áreas silvestres. Debido a sus características el uso continuo de los plaguicidas organoclorados ha sido restringido parcialmente en algunos países, a pesar de su prohibición territorios

como el de China e India aun registran estos contaminantes orgánicos persistentes, India mediante sondeos ha evidenciado altos contenidos de lindano que han sido liberados al ecosistema a través de la atmósfera [30-32]. Los pesticidas organoclorados han sido difundidos en el ambiente a través del intercambio de los mismos entre compartimentos [33], el transporte a largo alcance a través de la atmósfera es otra ruta de contaminación por pesticidas organoclorados en ambientes acuáticos y sedimentos, POCs tales como endosulfan, heptacloro y lindano son empleados frecuentemente en países en vías de desarrollo (tropicales y subtropicales) [25,30-31]. Por ello, la aplicación de criterios de calidad en sedimentos se ha convertido en una necesidad ante la preocupación ambiental. Existen diversos valores referenciales que son usados extensamente en la evaluación de riesgos ecológicos, las cuales se mencionan en la Tabla I.

Tabla I. Guía efecto de calidad de sedimentos en pesticidas organoclorados [33].

Guía efecto umbral de calidad de sedimentos	Pesticidas Organoclorados ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$)						
	p,p'-DDD	p,p'-DDE	DDT total	Dieldrin	Endrin	Heptacloro epoxi	lindano
TEL ¹	3.54	1.42	7	2.85	2.67	0.06	0.09
ERL	2	2	3	0.02	0.02		
LEL	8	5	7	2	3	5	3
MET	10	7	9	2	8	5	3
Ontario Minimum Environmental Screening Level-low	---	---	7	2	3	5	3
NOAA freshwater TEL ²	3.54	1.42	6.98	2.85	2.67	0.6	0.94
NOAA TEL ³ marine	1.22	2.07	3.89	0.715	---	---	0.32

TEL: Nivel de efecto umbral, ERL: Nivel de bajo rango, LEL: Nivel de efecto más bajo, MET: Umbral de mínimo efecto, NOAA: Administración nacional oceánica y atmosférica. Criterio equivalente al empleado: ¹ Guía de calidad de sedimentos en Hong Kong y del Consejo de conservación ambiental de Australia y Nueva Zelanda (CCAANZ); ² Guía de calidad de sedimentos en agua dulce de Canadá (GCSC), ³ Directriz de calidad de sedimentos de Canadá para agua marina y del Departamento de protección ambiental de Florida.

Por otro lado, al existir una intrínseca relación entre aguas y sedimentos es importante revisar la normativa ambiental aplicable en aguas. El texto unificado de la legislación ambiental (TULAS) del Ecuador limita el contenido de pesticidas organoclorados según el uso que se le da a las aguas (Tabla II).

Tabla II. Límite máximo permisible (LMP) de POCs según el uso de las aguas [34].

Uso del agua	LMP (mg.L⁻¹)
Consumo humano y domestico que requiera tratamiento convencional	0.1
Consumo humano y doméstico que requiera solo desinfección	0.01
Preservación de la flora y fauna en aguas dulces, marinas y de estuario.	0.01
Agricultura (Riego)	0.2
Pecuario	0.2
Recreativo	0.2

2.1.1.2. Bifenilos Policlorados (BPCs)

Los bifenilos policlorados (BPCs) han sido extensamente utilizados desde 1930 como fluidos aislantes refrigerantes en transformadores y condensadores, como aditivos en pinturas epóxicas, en agentes plastificantes y entre otros [35-37]. Son químicos, térmicos y biológicamente estables, son bioacumulables, poco solubles, tienden a ser adsorbidos por partículas en suspensión y son fotodisociables [38-

44]. Se han formado alrededor de 209 grupos denominados congéneres al añadirle de 1-10 átomos de cloro (Cl) al compuesto bifenilo [36,45], existen grupos de congéneres que muestran similitud respecto a la cantidad de átomos de cloro que contienen, se conocen como aroclor, entre los más reconocidos se hallan Aroclor 1260, 1016, 1242, 1221, 1232, 1254, 1268, 1262 [36, 38, 46]. La estructura general de los BPCs se muestra en la Figura 2.1 [36-37].

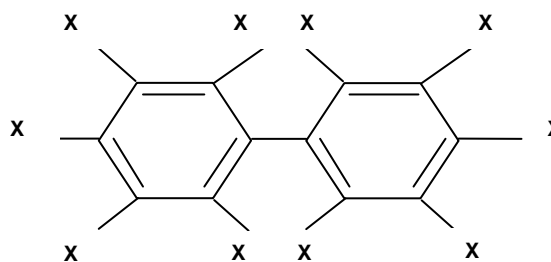


Figura 2.1. Estructura general del BPC donde X representa un átomo de cloro o de hidrógeno.

La elevada estabilidad de los BPCs ha provocado su amplia distribución en forma espacial y temporal en el ambiente [40-42], su resistencia a la degradación los ha convertido en compuestos orgánicos persistentes (COPs), puesto que incluso han demostrado oposición a

la incineración ordinaria y en este proceso son liberados a la atmósfera en forma de vapor [36,44]. Se ha evidenciado que en Estados Unidos particularmente en el Río Hudson existen altos niveles de contaminación por bifenilos Policlorados (BPCs) producto de la liberación de residuos y efluentes residuales provenientes de plantas fabricantes de condensadores [36-39, 46], por ello su uso ha sido limitado y condicionado a través de licencia ambiental [38], sin embargo el proceso de exportación no ha sido prohibido y existen países que lo importan tal es el caso de Canadá [38, 43].

Por otro lado la biodegradación de bifenilos mono o diclorados se puede dar lentamente, se ha registrado también una mayor presencia de bifenilos en sedimentos con menos átomos de cloro que aquellos congéneres altamente clorados, se cree que esto se debe al proceso de deshalo-respiración generado por bacterias anaerobias quienes sustituyen átomos de cloro por átomos hidrógeno, de manera que utilizan a los

BPCs como aceptores de electrones [36]. Este proceso se da con congéneres altamente clorados y específicamente en condiciones anaerobias y con tiempos largos de residencia. Los BPCs mono y dicloro sustituidos (BPCs aceptores de electrones $[H^+]$) se degradan a través de la intervención de bacterias aerobias [36, 40].

En la Tabla III. se indican los criterios de calidad de sedimentos empleados a nivel mundial.

Tabla III. Guía efecto de calidad de sedimentos en bifenilos policlorados (BPCs) [33].

Guía efecto umbral de calidad de sedimentos	Contenido de BPC Total ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$)
TEL ¹	34
ERL	50
LEL	70
MET	200
Ontario Minimum Environmental Screening Level-low	70
NOAA Freshwater TEL ²	34.1

Guía efecto umbral de calidad de sedimentos	Contenido de BPC Total ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$)
NOAA TEL ³ marine	21.55

TEL: Nivel de efecto umbral, ERL: Nivel de bajo rango, LEL: Nivel de efecto más bajo, MET: Umbral de mínimo efecto, NOAA: Administración nacional oceánica y atmosférica. Criterio equivalente al empleado: ¹ Guía de calidad de sedimentos en Hong Kong y del Consejo de conservación ambiental de Australia y Nueva Zelanda (CCAANZ); ² Guía de calidad de sedimentos en agua dulce de Canadá (GCSC), ³ Directriz de calidad de sedimentos de Canadá para agua marina y del Departamento de protección ambiental de Florida.

Por otro lado, la Tabla IV muestra el límite de bifenilos policlorados en aguas establecido en la legislación ambiental (TULAS) del Ecuador.

Tabla IV. Límite máximo permisible (LMP) de BPCs según el uso de las aguas [34].

Uso del agua	LMP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Consumo humano y doméstico (se requiere tratamiento convencional)	0.0005
Consumo humano y doméstico (se requiere desinfección)	NE
Preservación de la flora y fauna en aguas dulces, marinas y de estuario.	1.0
Agricultura (Riego)	NE
Pecuario	NE
Objeto recreativo	NE

2.2. Metales pesados

Debido a la toxicidad, persistencia y sobre todo abundancia de metales pesados en el entorno natural particularmente en ambientes acuáticos, estos se han convertido en elementos altamente peligrosos [47], al no biodegradarse como generalmente sucede con los compuestos de origen orgánico los metales pesados se bioacumulan e incorporan a la cadena trófica [47-48]. La presencia de estos contaminantes en los cauces se debe fundamentalmente a las descargas residuales producto de las actividades antropogénicas [49-50], del proceso de adsorción, hidrólisis y co-precipitación solo una pequeña porción de metales pesados queda libre en la columna de agua [51], asociándose posteriormente a las partículas de sedimento, en mayor proporción limos y arcillas, en la fase sedimentaria los metales pesados pueden formar nuevas asociaciones con óxidos de hierro (Fe), manganeso (Mn) y aluminio (Al) [52]. Entre los metales considerados como altamente tóxicos se mencionan el plomo (Pb), mercurio (Hg), Cadmio (Cd), cromo (Cr), Cobre (Cu) y el metaloide arsénico (As) [52]. Cabe recalcar que ciertos metales son requeridos por los organismos acuáticos para su desarrollo y existencia [53], sin embargo metales pesados tales como

Hg, Pb, Cd y As ciertamente son tóxicos únicamente en forma de catión y asociados a átomos de carbono [54].

El cromo se deriva con frecuencia de las descargas de efluentes residuales de industrias de electroplateado, curtición de piel, textil y el uso de fertilizantes [55]. Se ha encontrado en mayor proporción cromo en estado trivalente y hexavalente, a más de esto, se conoce que el cromo (III) es más nocivo que el cromo (VI), sin embargo la solubilidad y permeabilidad del Cr (III) es mucho más baja en relación al Cr (VI) por lo que lo ubica en un nivel bajo de toxicidad. En estudios realizados en sedimentos acerca de cromo elemental, países como Chile y Colombia han reportado concentraciones de 4.5 a 38.8 mg.kg⁻¹, valores que ellos consideran por encima del límite establecido en la norma [56].

El cadmio es un elemento no fundamental para la fauna acuática que se asocia con la presencia del zinc y se puede exhibir como mineral (sulfuro de cadmio). Es usualmente empleado en la fabricación de pinturas, plásticos y baterías. Entre los efectos que produce la bioacumulación de Cd en el hombre es presión alta en la sangre, descalcificación progresiva y esterilidad. [55].

El plomo se encuentra difundido extensamente en el ambiente, se encuentra disperso asociado con sales, metales como Cadmio, cinc, hierro y plata. Ha sido utilizado en la fabricación de pinturas para interiores y junto con el arsénico presentan altos niveles de toxicidad y es considerado como un elemento carcinogénico [55]. Un estudio realizado en sedimentos del río Almendares en Cuba, muestra cómo el proceso de industrialización desarrollado en dicho país está afectando su fuente de agua más importante.

Debido a la alta concentración de este metal, el río Almendares la fuente de agua más importante de Cuba se ha visto afectada gracias al proceso de industrialización desarrollado en el país [57].

Por otro lado el níquel (Ni) es también considerado como un elemento carcinogénico, utilizado con frecuencia en el tratamiento de aguas naturales y como resultado de este proceso se generan sales que son depositadas en el ambiente acuático [55].

La Tabla V. muestra los principales criterios utilizados a nivel mundial.

Tabla V. Guía efecto de calidad de sedimentos en metales pesados [33].

Guía de calidad de sedimentos	Metales Pesados (mg.Kg ⁻¹)					
	Cadmio	Cromo	Cobre	Plomo	Níquel	Cinc
TEL ¹	0.6	37.3	35.7	35	18	123
ERL	5	80	70	35	30	120
LEL ²	0.6	26	16	31	16	120
MET ³	0.9	55	28	42	35	150
EC-TEL ⁴	0.68	52.3	18.7	30.2	15.9	124
NOAA ERL ⁵	1.2	81	34	46.7	20.9	150
ANZECC ERL ⁵	1.2	81	34	47	21	200
ANZECC ISQG-low ⁵	1.5	80	65	50	21	200
Hong Kong ISQG-low ⁶	1.5	80	65	75	40	200
Hong Kong ISQV-low ⁶	1.5	80	65	75	40	200
Slightly Elevated Stream Sediments ⁷	0.5	16	38	28	—	80

TEL: Nivel de efecto umbral, ERL: Nivel de bajo rango, LEL: Nivel de efecto más bajo, MET: Umbral de mínimo efecto, NOAA: Administración nacional oceánica y atmosférica. Criterio equivalente: ¹ Directriz de calidad en sedimentos provenientes de agua dulce Canadiense (GCSC), ² Niveles guía del Ministerio Ambiental de Ontario (GIMAO), ³ Nivel de efecto medio recomendable en sedimentos, ⁴ Departamento de protección ambiental de Florida y Guía de calidad de sedimentos marinos Canadienses, ⁵ Administración nacional atmosférica y oceánica, y, Consejo para la conservación ambiental de Australia y Nueva Zelanda (CCAANZ), ⁶ Guía de valores efecto recomendables y guía de calidad ambiental interina en Hong Kong, ⁷ Valores referenciales de la guía empleada en la captación de sedimentos en Illinois.

En la Tabla VI se mencionan los valores establecidos en el texto unificado de la legislación ambiental para metales pesados en aguas.

Tabla VI. Límite máximo permisible de metales pesados según el uso de las aguas [34].

Uso del Agua	Metales Pesados (mg.L ⁻¹)					
	Cadmio	Cromo	Cobre	Plomo	Níquel	Cinc
Consumo humano y doméstico (se requiere tratamiento convencional)	0.01	—	1	0.05	—	5
Consumo humano y doméstico (se requiere desinfección)	0.001	—	1	0.05	0.025	5
Preservación de la flora y fauna en aguas dulces frías y cálidas.	0.001	0.05	0.02	—	0.025	0.18
Preservación de la flora y fauna en aguas marinas y de estuario.	0.005	0.05	0.05	0.01	0.1	0.17
Agricultura (Riego y acciones relacionadas)	0.01	—	2	0.05	0.2	—
Pecuario	0.05	—	0.5	0.05	0.5	25
Recreativo	ND	ND	ND	ND	ND	ND

2.3. Problemática de los sedimentos de ambientes acuáticos

2.3.1. Generalidades

Las rocas o minerales que interactúan con la hidrósfera forman un material sólido que es transportado por las corrientes de agua o el viento, este recibe el nombre común de sedimentos [58].

Según su origen se dividen en dos grupos siendo estos sedimentos provenientes de la superficie de una cuenca, los mismos que se han ido acumulando como producto de la erosión y aquellos sedimentos que son transportados por el cauce de un río [59].

Según la granulometría, la mineralogía, el tamaño y la orientación del grano, los sedimentos pueden formar un lecho horizontal o bien pueden permanecer suspendidos por las fuerzas hidrodinámicas [60]. Aquellas partículas de mayor tamaño se precipitan al fondo del río, esta carga de sedimentos se denomina bentónica [60-61], mientras que la carga disuelta se forma con aquellos sedimentos transportados en solución y que debido a la variabilidad del terreno suelen viajar desde el fondo del afluente hasta la superficie mantenerse por corto tiempo y regresar al fondo una vez más [62]. Cabe recalcar que los minerales mayormente distribuidos en los sedimentos fluviales son las arcillas [63].

2.3.2. Arrastre y transporte de sedimentos

El arrastre de sedimentos tiene lugar cuando el material sólido se erosiona, y una parte de los sedimentos fluye a través del cauce o se mantiene suspendida y otra es transportada de acuerdo a las condiciones bio-químicas y dinámicas hacia el fondo del terreno junto con la vegetación acuática [64-65]. El proceso de arrastre se divide en fases de erosión, transporte y deposición, sin embargo esta sección se enfoca particularmente en el transporte de sedimentos [64-65].

El transporte de los sedimentos se realiza a través de las corrientes de agua mediante factores dinámicos, químicos y biológicos [61,66]. El movimiento de las partículas granulares depende de las condiciones físicas (tamaño, forma, peso específico, velocidad de caída, entre otros), de la constitución granular del sedimento y de las condiciones de la corriente (flujo de la corriente, velocidad, erosión del cauce del río, profundidad, gradiente térmico de la densidad, pendiente de la superficie) [66-67]. El proceso de transporte de sedimentos se puede clasificar según el origen del elemento o su modo de transporte [67]. Según su modo de transporte las partículas de sedimento pueden

trasladarse por el fondo mediante saltos, rodaduras o deslizamientos o bien mantenerse en suspensión debido al flujo de la corriente, si el flujo es muy turbulento, mayor es el contenido de fondo que es puesto en suspensión y transportado de esta forma [67]. Por otro lado, el origen del material puede ser según su cauce, o la hidrografía de la cuenca [67]. Las partículas que se transportan en suspensión recoge también la carga en sedimentos que genera la cuenca en la que se establece el medio acuático, este material se caracteriza por ser muy fino con un diámetro inferior a 0.0625 mm mientras que partículas de sedimento con un diámetro mayor a este representa al encontrado en el lecho [68].

2.3.3. Importancia del estudio de los sedimentos en ambientes acuáticos

La actividad antrópica ha generado una gran cantidad de desechos que afectan enormemente al ecosistema acuático, tanto sustancias orgánicas de origen litogénico como aquellas generadas por el hombre son depositadas en aguas de lagos, ríos y costas, por consiguiente la calidad del agua y su equilibrio vienen siendo perturbados desde tiempos inmemorables [69]. La

distribución y destino de los contaminantes en sedimentos y la biota de los cursos de agua se deben básicamente a factores tales como el potencial de hidrogeno (pH), potencial redox, salinidad, material particulado, mareas y cambios climáticos estacionales [70]. Sin embargo, la medición de dichos factores en la matriz acuosa no proporciona información suficiente debido a las variaciones en las descargas de contaminantes [70-71]. Se vuelve necesaria la medición de las características físico-químicas de los sedimentos depositados en el fondo de ríos, sin embargo, debido a que las características de los sedimentos se hallan en función del cuerpo de agua que los contiene el estudio de un ecosistema acuático es muy complejo [72-73]. Los sedimentos son desprendidos en las partes medias y altas de las cuencas de captación, son transportados por los ríos secundarios hacia los principales, y, ya en el cuerpo de agua son arrastrados hacia el interior del mismo por las fuerzas de difusión [74]. En ambientes acuáticos, el material particulado transporta los compuestos químicos desde la columna de agua hacia los sedimentos de fondo [75]. Por ello, los sedimentos actúan como fuentes de polución y tienen la capacidad de retener y liberar los

contaminantes a la columna de agua a través de complejos mecanismos de adsorción y desorción físicos o químicos, estos procedimientos dependen de la naturaleza de la matriz sedimentaria y los componentes adsorbidos, se ven influenciados también por diversos parámetros físico-químicos y químicos como el pH, el potencial redox, oxígeno disuelto y la presencia de quelatos orgánicos [70,76]. Por otro lado es importante resaltar que las concentraciones de los contaminantes existentes en los sedimentos son superiores a las de las fracciones disueltas en la columna de agua [76].

El estudio de los sedimentos en ambientes acuáticos es relevante, al encontrarse centros urbanos cerca de los sistemas hídricos se evidencia una mayor contaminación ambiental. Los contaminantes depositados en los sedimentos de fondo al resuspenderse en la columna de agua pueden afectar a la biota residente en los cauces e incluso la fauna indígena de los sedimentos e incorporarse a la cadena alimenticia del sistema fluvial o marino [76].

2.3.4. Geoquímica de los sedimentos

Tanto compuestos inorgánicos como orgánicos son vertidos a través de aguas residuales o arrastrados por la escorrentía a un cuerpo de agua siendo estos mantenidos en suspensión o depositados en el fondo del cauce formando el lecho sedimentario [76]. Los sedimentos sirven como portadores o posibles fuentes de polución de los ecosistemas, y algunos de los contaminantes que se hallan asociados a los sedimentos se caracterizan por ser de naturaleza hidrofóbica [76]. Contaminantes orgánicos persistentes de naturaleza hidrofóbica como plaguicidas y BPCs, se encuentran ampliamente difundidos en el medio ambiente de todas las regiones del mundo y se caracterizan por ser altamente tóxicos al acumularse en los tejidos del cuerpo de la fauna y de las personas, provocando enfermedades incapacitantes y una alteración del ecosistema [77].

Los metales pesados vertidos por las industrias al medio natural, en forma de partículas volátiles (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, Mn, Hg y Ag), tienden a formar asociaciones con carbonatos, sulfatos y en mayor proporción con sustancias orgánicas, estas composiciones

se realizan a través de procesos de adsorción, quelación, intercambio iónico o reacciones químicas [70]. Por las características que presentan los metales pesados, la dispersión de estos en el medio ambiente, particularmente en materia en suspensión y sedimentos es llevada a cabo, incluso pueden ser liberados fácilmente desde la fase sólida a la líquida en los sistemas acuáticos [78]. Así, debido al proceso de removilización ejercido por los cambios en las condiciones ambientales (potencial redox, contenido de oxígeno, agentes quelantes y pH) y a través de factores antropogénicos (descargas de contaminantes en particular residuos compuestos por tensioactivos, agentes blanqueadores y estabilizantes) pueden los metales pesados ser devueltos al agua [70, 79-83]. Por ello, el análisis de metales traza en aguas podría no proporcionar información suficiente de la totalidad de los metales existentes, en este caso conviene optar por ensayos en sedimentos [70].

Por otro lado, la biodisponibilidad de los metales traza se ve reducida en los sedimentos anóxicos [52,84]. Existe una alta afinidad entre los elementos catiónicos y las fases sedimentarias tales como materia orgánica, óxido de aluminio, hierro y

manganeso y en condiciones anóxicas la fase que se presenta en mayor proporción, ácido sulfuro volátil (ASV) [52]. El AVS se forma a través de la reducción anaeróbica del ion sulfato ($-\text{SO}_4^{2-}$), proceso definido como la cantidad de sulfuro volatilizado a través de HCl (1N), en esta reacción el ácido sulfuro volátil adicionalmente con los metales traza forma precipitados de metal - sulfuros termodinámicamente estables, lo cual se interpreta en un decrecimiento de la concentración de metales en sedimentos exentos de agua [52].

Cobra importancia el tamaño y distribución de las partículas de los sedimentos de fondo, al estar los metales traza intrínsecamente asociados a las partículas más pequeñas [85]. La elevada concentración de metales pesados en sedimentos se produce por la extensa área superficial que supera el volumen propio de la partícula, es relevante recalcar que en el muestreo de sedimentos de un mismo sitio el área superficial de las partículas no siempre será la misma y por consiguiente tampoco su distribución y el contenido de metales pesados [70, 86]. En limos y en las fracciones finas de arena la concentración de metales disminuye al poseer estos un área específica menor, en

contraposición al tratarse de material arcilloso el contenido de metales pesados aumenta [86]. Por ello, varios autores sugieren que para poder comparar los niveles de metales de un mismo sitio se aplique uno de los procesos de corrección más utilizados como tal la separación mecánica, de modo que solo se analicen muestras de sedimento que contengan partículas de tamaño menor a 63 μm [85].

2.3.5. Biota asociada a los sedimentos

A nivel mundial se ha reconocido la necesidad de proteger y resguardar los ecosistemas, la fauna y flora cuya conservación se encuentra amenazada por diversos contaminantes, que pueden hallarse suspendidos o disueltos en un cuerpo de agua, por consiguiente, el equilibrio de la flora y fauna sirven de base para mantener saludable los ecosistemas acuáticos [88]. Al ser los sedimentos fuentes de contaminación, estos se involucran incluso con el medio biótico existente [87]. Entre los organismos no visibles que habitan mares, ríos y lagos se resaltan los bentónicos, se trata de un conjunto de animales y vegetales que viven en contacto con el fondo del medio acuático y forman parte de la cadena alimenticia [88]. Las comunidades bentónicas son

diversas según la naturaleza del sustrato y la profundidad, estos decrecen progresivamente en abundancia según su profundidad [89].

En muchos casos las sustancias tóxicas están ligadas a las partículas de sedimentos y debido a que en los sedimentos se suelen concentrar los mencionados organismos bentónicos, estos suelen reflejar diferentes perturbaciones antropogénicas, como producto de la alteración del ecosistema se ve afectado el flujo de energía, la productividad y los procesos de descomposición y consecuentemente el ser humano también se puede encontrar potencialmente expuesto a la contaminación ambiental.

2.3.6. Estrategias de evaluación de efectos de sedimentos contaminados

Diversas metodologías empleadas en la remediación, valoración y gestión de sedimentos contaminados no han sido concretadas y unificadas; como se ha mencionado los sedimentos se caracterizan por su variabilidad física, química, geoquímica y biológica, y, debido a estas cualidades, la aplicación y ejecución

de medidas de protección, prevención y corrección de contaminación en sedimentos ha sido compleja.

La cuantificación de los agentes químicos y físicos adsorbidos por los sedimentos de fondo y aquellos devueltos a la columna de agua a través del proceso de desorción es uno de los procesos que más se ha ensayado para conocer la calidad ambiental de un cauce y la biodisponibilidad de los contaminantes existentes en el medio [90-91]. En contraposición, el análisis físico-químico por sí solo no es suficiente para determinar los efectos contrarios que han sido ocasionados por los diferentes materiales tóxicos, y que a su vez son integrados a los organismos acuáticos [92]. La biodisponibilidad de los compuestos químicos es un aspecto que es considerado por la ecotoxicología, es necesario la incorporación de la evaluación toxicológica a la caracterización físico-química de aguas y sedimentos, de esta forma se estima mejor el potencial de ecotoxicidad de los contaminantes vertidos en efluentes industriales y/o domésticos, y por tanto la calidad del agua y sedimentos del río [93]. Entre los procedimientos realizados con frecuencia en la evaluación ecotoxicológica se resaltan bioensayos de toxicidad, el empleo de biomarcadores,

niveles biológicos de contaminación sobre organismos específicos, y, medición de poluentes incorporados particularmente en las membranas de los organismos acuáticos [94].

Con los ensayos físico-químicos y ecotoxicológicos se recomienda el uso conjunto de directrices ambientales. Debido a esta necesidad diversos países han creado y mejorado niveles guías de calidad ambiental. El uso de estas directrices es beneficioso para el ambiente acuático y los organismos que habitan en este medio, siendo el propósito de los criterios de calidad preservar el uso asignado a un cuerpo de agua y proteger a un porcentaje determinado de las especies acuáticas [95]. En ausencia de bioensayos de toxicidad el uso común de guías de calidad resultan útiles en el proceso de valoración inicial de la toxicidad en sedimentos.

2.3.6.1. Ecotoxicidad

La ecotoxicología es una disciplina integrada y desarrollada a partir de la toxicología, la biogeoquímica y la química medioambiental, el principal objetivo es estudiar el efecto potencial de xenobióticos (sustancia

exógena a un organismo) en los ecosistemas a escala celular, individual, poblacional y comunitaria y su interacción con el medio ambiente [96-97]. El uso de la ecotoxicología ha permitido la predicción de efectos adversos producidos en la salud humana y organismos acuáticos generados a través del ingreso de sustancias tóxicas e incluso nuevas sustancias con el uso no convencional de procesos de detección, control y monitorización de los contaminantes presentes en el agua, suelo, residuos y entre otros [98-100]. A través de la realización de bioensayos se puede determinar el nivel de exposición de los organismos bentónicos a los agentes contaminantes [98], siendo este restringido a tres tipos de exposición. La toxicidad aguda es referida a grandes cargas de contaminantes pero estimando periodos cortos (hasta 96 hrs), el efecto a la exposición es nefasto, como ya se citó el rango de concentración del polutante es amplio, aunque el tiempo que dura el bioensayo es puesto a consideración del investigador a excepción de prácticas estandarizadas [96-97, 101]. La

prolongada o subcrónica en donde el agente tóxico es evaluado no solo por su efecto sino también por su acumulación involucrando tiempos de exposición superiores a 96 horas [101], mientras que el ensayo de toxicidad crónica comprende concentraciones de contaminantes bajas evaluando su efecto a través de su crecimiento, fecundidad y actividad bioquímica en largos plazos, de esta forma se mide el índice de inhibición, la mortalidad, el crecimiento y la reproducción en organismos acuáticos [97, 101-102]. En conclusión la biotoxicidad, aguda o crónica, se enfoca en estudiar la fase toxico-dinámica usando medidas estadísticas que analicen la respuesta de los organismos ante los cambios [103].

Por otra parte, el uso de mamíferos en los bioensayos es frecuente sin embargo la sociedad está exigiendo que cesen estos procedimientos en organismos vertebrados por ser considerados ecológicamente requeridos [104], por ello otra conveniente alternativa es el empleo de organismos selectos que no están

protegidos por la legislación ambiental y poseen una sensibilidad limitada entre los cuales se incluyen bacterias, hongos, algas, plantas y animales invertebrados [103-104]. Uno de los primeros organismos acuáticos utilizados en los ensayos de biotoxicidad es conocido como carpa dorada un pez ornamental [105], una especie considerada de fácil manejo en el laboratorio, sin embargo esta especie en comparación con otras que lo superan en importancia social y económica sugiere portar mayor resistencia, por ello, la explotación de bioensayos con una variedad de organismos cobro mayor relevancia. En la Tabla VII se mencionan a los indicadores biológicos generalmente utilizados en análisis ecotoxicológicos para la evaluación de los ecosistemas acuáticos.

Tabla VII. Organismos empleados en bioensayos de toxicidad aguda, subcrónica y crónica.

Agua dulce ^(A)	Agua marina o salobre ^(B)	Suelos ^(C)	Más de una matriz ^(D)
⁽⁰⁾ Cladóceros <i>Daphnia magna</i>	⁽⁰⁾ Camarones peneidos	⁽⁰⁾ y ⁽²⁾ Lombriz de tierra <i>Eisenia Andrei</i>	⁽⁰⁾ Bacteria <i>Vibrio Fischeri</i> <i>Photobacterium phosphoreum</i>
⁽⁰⁾ bulbos de cebolla <i>Allium Cepa L</i>	⁽⁰⁾ y ⁽¹⁾ Almeja catarina <i>Argopecten ventricosus</i>	---	---
⁽⁰⁾ cnidario <i>Hidra Attenuata</i>	---	---	---
⁽⁰⁾ semillas de lechuga <i>Lactuca sativa L.</i>	---	---	---
⁽¹⁾ Alga <i>Selenastrum capricornutum</i>	---	---	---
⁽¹⁾ microalgas clorofíceas	---	---	---
⁽⁰⁾ cladóceros de la familia <i>Daphnidae</i>	---	---	---
⁽⁰⁾ Larvas y juveniles de los peces <i>Brachydanio rerio</i> y <i>Poecilia reticulata</i>	---	---	---
⁽⁰⁾ Pez <i>Xiphophorus montezumae</i>	---	---	---
⁽⁰⁾ Larvas y juveniles de los peces <i>tilapia</i> , <i>carpa</i> y <i>cíclidos</i>	---	---	---

Organismos empleados en: A. ensayos en agua dulce, B. ensayos en agua marina o salobre, C. ensayos en suelos y D. ensayos a más de una matriz. Toxicidad ⁽⁰⁾ aguda, ⁽¹⁾ crónica y ⁽²⁾ subcrónica. [105].

Cabe recalcar que la selección de las especies empleadas en el bioensayo se realiza de acuerdo a las características ecológicas propias del medio, el objetivo del bioensayo, la información biológica y

particularidades de la especie tales como el ciclo de vida y su técnica de cultivo, e incluso información previa donde se desarrollará el ensayo de toxicidad. Las características específicas de las principales especies empleada como biomarcador se resumen en los siguientes ítems.

- **Cladocero (*Daphnia magna*):** Es una especie frecuentemente utilizada por su viabilidad en los bioensayos y porque se encuentra extensamente distribuida geográficamente [105-107].
- **Bulbo de cebolla (*allium sp.*):** en esta especie se evalúa el crecimiento de sus raíces, en comprobación de la toxicidad se compara la longitud de las raíces en un lapso de 72 horas [105-107].
- **Cnidario (*Hidra Attenuata*):** es una especie pluricelular, extensamente distribuida geográficamente y altamente reproducible. Durante el ensayo se observa su deterioro morfológico a través de un microscopio. [105-107].

- **Semillas de lechuga (*Lactuca Sativa L.*):** Con esta especie se evalúa el proceso de germinación de las semillas de lechuga, la valoración del efecto que generan las sustancias tanto tóxicas como puras se realiza en 120 horas de exposición. [105-107].
- **Alga *Selenastrum Capricornutum*:** Se encuentran en sistemas acuáticos epicontinentales eutróficos, y se emplea en la evaluación de la fitotoxicidad en aguas residuales, domésticas y lixiviados [105-107].
- **Microalgas Clorofíceas:** se mide la fitotoxicidad previo a una exposición de 96 horas de las especies al bioensayo, y su deterioro se observa con la inhibición del crecimiento poblacional [105].
- **Larvas y juveniles de los peces Carpa, Tilapia y Ciclido:** son empleados con frecuencia en la ecotoxicología debido a su resistencia a condiciones ambientales adversas tales como niveles bajos de oxígeno, y poseen una alta sobrevivencia tanto en aguas dulces como salobres, entre otros. Los

bioensayos de toxicidad se prolongan hasta 96 horas, la mortalidad se evalúa cada 24 horas [105].

No solo se puede evaluar la calidad de aguas naturales, residuales, tratadas y sin tratar, por ello, el análisis de la calidad de los suelos se ha tornado necesario debido a la acción antrópica. Uno de los organismos empleados para determinar toxicidad aguda y subcrónica en suelos contaminados es la lombriz de tierra *Eisenia Andrei*. Esta tiene la cualidad de desarrollarse y reproducirse con mayor rapidez en comparación con la *Eisenia foetida*. Se pueden emplear dos metodologías, la del papel filtro o bien la prueba con suelo artificial o suelo contaminado [105]. La primera mide la mortalidad de 48 a 72 horas mientras que la segunda es evaluada a los 7 y 14 días.

Como se ha citado existen especies que pueden ser utilizadas como biomarcadores de toxicidad en muestras de agua dulce o salobre, suelos, sedimentos y en más de una matriz. Uno de los organismos seleccionados para la evaluación en sedimentos es la bacteria *Vibrio*

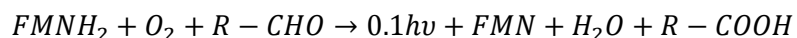
Fischeri a la cual en este estudio se dará más énfasis por ser el fundamento de uno de los test de toxicidad más prometedores [108], al mostrar correlación con ensayos estandarizados de toxicidad aguda.

**Organismo de ensayo empleado en el estudio:
Bacteria Vibrio Fischeri (Photobacterium
phosphoreum)**

La V. Fischeri es un organismo marino unicelular, una bacteria anaerobia facultativa, gran negativa de la familia Vibrionacea cuya característica principal es la luminiscencia natural. La V. Fischeri tiene la capacidad de colonizar y persistir sin la necesidad de continuar siendo huésped del calamar hawaiano *Euprymna scolopes* y el pez *monocentris japonicus*, es decir, puede subsistir sin el órgano simbiótico del calamar y el pez [109]. Por esta y entre otras razones es utilizada usualmente en la valoración de muestras medioambientales a través de la bioluminiscencia natural [110]. El método de toxicidad aguda empleando V. Fischeri como biomarcador fue introducido en 1981

por Instruments Beckman pero fue comercializado por AZUR Environmental como Microtox[®] este procedimiento consiste en operar con bacterias liofilizadas (-25°C) que se han desarrollado en condiciones ideales, las mismas que para ser utilizadas posteriormente tendrán que ser rehidratadas [111]. Las bacterias son expuestas a las sustancias tóxicas presentes en la muestra y la emisión de luz es comparada con las muestras control, se trata de una prueba relativamente corta al medir la bioluminiscencia en un lapso de tiempo de 5 a 30 minutos [110,112].

Por otro lado, la emisión de luz se da gracias a la oxidación de riboflavin fosfato reducido (FMNH^2) y un aldehído de cadena larga, reacción catalizada en presencia de luz (490-505 nm) por la enzima luciferasa bacteriana (heterodimérica ($\alpha\beta$) flavin monooxigenasa) que proviene de un núcleo central generador de energía celular [113].



Reacción 1. Reacción entre riboflavin fosfato reducido y el aldehído [113].

El catalizador flavin reductasa se asocia a la coenzima nicotinamida adenina dinucleótido (NADH) para aportar dos electrones H^+ a flavin mononucleótido (FMN) y formar Riboflavin fosfato reducido ($FMNH^2$), que a su vez se disgrega de la reacción, para ser oxidada posteriormente, el contenido de oxígeno que suele requerir el proceso es menor a 0.5 mg.L^{-1} [105], como resultado de la reacción se produce H_2O_2 y flavin mononucleotido (FMN), esta última reinicia el proceso.

2.3.7. Antecedentes de contaminación en sedimentos

El desarrollo exponencial de las actividades humanas durante el pasado siglo ha causado un impacto negativo en todos los compartimentos ambientales y de manera particular el ambiente acuático. Entre los contaminantes generados por el hombre y considerados por la Environmental Protection Agency (EPA) como potencialmente tóxicos se hallan los pesticidas

organoclorados (POCs) y fosforados (POFs), los bifenilos policlorados (PCB's), los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAP's), metales pesados como mayor fuente de contaminación y entre otros [114].

Los sedimentos de fondo se caracterizan por secuestrar compuestos químicos hidrofóbicos que entran en cuerpos de agua, tales como estuarios, océanos y sistemas de agua dulce [115]. A nivel mundial frecuentemente se encuentran altas concentraciones de metales traza y compuestos orgánicos (POCs, BPCs y HAP's) que ingresan en los sedimentos de fondo que se hallan cerca de bahías y lagos industrializados y urbanizados [116]. El comportamiento de estos contaminantes como se ha citado depende en particular de las características del medio en el que se hallan [117]. Contaminantes tales como pesticidas organoclorados han sido introducidos en el medio acuático a través del uso extensivo de los mismos en la agricultura [118]. Los pesticidas son transportados hacia los cuerpos de agua mediante escorrentía y removidos desde la superficie del manto bentónico hacia la columna de agua, su naturaleza lipofílica, hidrofóbica y su lenta degradación química y

biológica ha conllevado a su acumulación en los tejidos de los organismos biológicos [119].

Por otro lado, los metales pesados se hallan en el ambiente en forma natural debido al proceso de erosión de rocas minerales, actividades volcánicas e incendios forestales, sin embargo el excedente generado por las actividades antropogénicas se introducen en el ambiente en forma particulada a través de deposiciones secas y húmedas [83]. Los metales traza pueden ingresar a la atmósfera, al agua y a los ambientes terrestres en los desechos de industrias de manufacturas, minería, productos de combustión y agroquímicos [120]. Los metales pesados se transportan al medio acuático mediante descargas de aguas residuales urbanas e industriales y por escorrentía [120]. Los metales pesados ingresan a la columna de agua bajo diferentes formas: particulado, coloidales y disueltos. Los metales pesados se adhieren rápidamente a las partículas en suspensión y aquellas estables, y, posteriormente son depositados y acumulados en los sedimentos [121].

El análisis de la contaminación en particular de sedimentos profundos y superficiales ha sido un tema atendido

recientemente, sin embargo existen antecedentes que demuestran que los sistemas de agua dulce han sido contaminados por las actividades mineras, la agricultura, la manufactura química, entre otros [122]. Ciertos estudios demuestran que en la búsqueda de las diversas formas de ingreso de contaminantes al ambiente acuático, estos encuentran un equilibrio relativamente rápido al asociarse a las partículas de sedimento [122].

Por ello, el estudio de los sedimentos de fondo es fundamental para conocer la calidad de estos, la columna de agua, el estado de los organismos que habitan el medio acuático y sobre todo evitar que la salud humana se vea afectada.

CAPITULO 3.

METODOLOGÍA GENERAL

3. METODOLOGÍA

3.1. Muestreo del sedimento

3.1.1. Estaciones de muestreo

Las muestras de sedimento se acopiaron desde cuatro puntos ubicados en un tramo del río Daule.

Tabla VIII. Posicionamiento de los puntos de muestreo en el Río Daule. **Fuente:** Santana L.

PUNTO DE MUESTREO	POSICIÓN		COORDENADAS UTM	
	Longitud (W)	Latitud (O)	Este (X)	Norte (Y)
km 16.5 vía Daule	02°03'50.28"	079°56'4.92"	480423.40	8878083.01
km 23 vía Daule	01°59'36.18"	079°58'1.56"	481795.99	8878060.10
km 36 vía Daule	01°54'58.81"	080°0'21.29"	479006.66	8882452.88
km 43 vía Daule	01°51'18.57"	079°59'5.76'	477927.94	8879989.57

Los muestreos a nivel del km 16.5 y 23 vía a Daule se realizaron en el mes de abril, mayo, junio y julio, mientras que la toma de muestra en el km 36 y 43 vía a Daule se llevó a cabo de mayo a

junio. La descripción de los puntos de muestreo se presenta en los siguientes apartados.

- Se tomó muestras de sedimento en el km. 16.5 vía a Daule en dirección a la parroquia Pascuales, en el sitio muestreado a pocos kilómetros se puede hallar cultivos de banano, con esto se podrá correlacionar el efecto de los plaguicidas empleados en las plantaciones sobre el sedimentos.
- En el segundo punto de muestreo los sedimentos se tomaron a nivel del km. 23 vía a Daule como referencia se encuentra el complejo Lago de Capeira, específicamente cerca de los asentamientos poblacionales e industrial entre los cuales se destaca de este último una fábrica de detergentes, aceites comestibles y entre otros productos. De manera que se podrá verificar si se afecta o no la calidad del agua, sedimento y la biota que reside en este medio.
- El tercer punto de muestreo de sedimento realizado en el río Daule fue a la altura del km. 36 exactamente a 200 m. de la población de Nobol, la actividad económica de este cantón se basa en la agricultura en especial la siembra de arroz y ganadería.

- El cuarto punto de muestreo se realizó a 200 m. de la población del cantón Daule (km. 43), quienes se dedican intensamente a la producción agropecuaria.

3.1.2. Recogida, transporte y conservación de las muestras

Las estaciones de muestreo fueron localizadas con ayuda del Sistema de Posicionamiento Global (GPS) y el muestreo se realizó a través del uso de draga de impacto superficial tipo Van Veen de 0.1 m² mediante el método de muestreo simple, los sedimentos fueron tomados en el fondo y centro del cauce del río. La importancia del análisis de sedimentos superficiales se debe a que estos se caracterizan por ser inestables y mediante un cambio en las condiciones ambientales pueden ser liberados a la columna de agua.

Las muestras fueron replicadas y se almacenaron en bolsas de plástico con auto cierre y fueron identificadas apropiadamente, se transportaron en contenedores y se conservaron a una temperatura menor a 20°C inmediatamente después del muestreo.



Figura 3.1. Muestreo de sedimentos.

Fuente: Santana L.

3.2. Secado

El método de secado se basó en el procedimiento que indica la norma internacional ISO 11464:1994, las muestras fueron colocadas en recipientes planos, en un lugar limpio y libre de polvo para evitar interferencias a la hora de los diversos análisis y secadas a temperatura ambiente, el movimiento de las muestras se realizó con una cuchara de porcelana para acelerar el proceso de secado, el tiempo de secado varió de 5 a 7 días.



Figura 3.2. Secado de muestras.

Fuente: Santana L.

3.3. Granulometría de los sedimentos

El análisis granulométrico es una de las principales características físicas del sedimento, éste es utilizado para obtener la distribución del tamaño de partículas en una masa de suelo con la finalidad de poder clasificarlo. Las arcillas y limos son aquellas partículas con un tamaño menor a 0.0625 mm mientras el material arenoso es aquel que posee un valor superior a éste. La granulometría depende de las características hidrológicas de una cuenca y esta a su vez de otros factores tales como la litología, la escorrentía, las precipitaciones y entre otros.

Este estudio siguió el proceso de distribución granulométrico de material mineral de los suelos que indica la norma internacional ISO 11277:1998, específicamente el procedimiento de tamizado en seco. El sistema de

tamizado que se empleo está compuesto por el tamizador portátil modelo RX-24 y por tamices A.S.T.M. de 0.15, 0.10, 0.063 y 0.038 mm, una vez seca la muestra fue colocada dentro del tamiz de 0.15 mm y agitada durante 10 minutos como lo indica la norma, posteriormente se registra la cantidad de sedimento retenida en cada tamiz con el fin de calcular los porcentajes de masa contenido en cada uno de ellos.



Figura 3.3. Tamizador portátil utilizado en la distribución del tamaño de partícula de sedimentos. **Fuente:** Santana L.

3.4. Determinaciones realizadas in situ en aguas del río Daule

3.4.1. Fundamento del análisis de potencial de hidrógeno

El análisis de pH cobra importancia al ser un parámetro que puede terminar la calidad ambiental de fuentes de agua, las aguas naturales suelen presentar un pH de 5.5 a 8.5, un pH fuera del rango establecido significaría que el desarrollo de la vida acuática se está dificultando.

3.4.2. Fundamento del análisis de oxígeno disuelto

La cantidad de oxígeno disuelto medida en aguas naturales es un indicador de contaminación orgánica o química. Se establece que valores de OD menores a 5 mg.L^{-1} advierte un posible caso de eutrofización.

Instrumental

La medición de los parámetros pH y OD medidos in situ se realizó empleando un medidor portátil marca Thermo Scientific Orion Star modelo A325.

Procedimiento

El procedimiento a llevar a cabo consiste como primer paso en calibrar la sonda a emplear y posteriormente introducirla en el río.

3.5. Técnicas analíticas utilizadas en la caracterización ecotoxicológica y físico-química del sedimento

Posterior al proceso de tamizado de los sedimentos estos fueron caracterizados a través de métodos analíticos específicos. La Tabla IX muestra una breve descripción de los procedimientos analíticos llevados a cabo.

Tabla IX. Técnicas analíticas para medición de los parámetros de calidad del río Daule. **Fuente:** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Parámetro	Método de Análisis	Descripción del Método
Toxicidad	MICROTOX	Espectrofotométrico
Materia orgánica (%MO)	LOI	Combustión seca del C
Pesticidas organoclorados	SM 6630 B	Cromatografía
Bifenilospoliclorados (BPCs)	SM 6431 B	Cromatografía
Metales pesados	SM 3111B	Adsorción atómica

3.5.1. Metodología general del ensayo de toxicidad

La toxicidad aguda en las muestras de sedimento provenientes del río Daule fue determinada a través del bioensayo Microtox.

Fundamento del análisis de toxicidad

El sistema Microtox es un ensayo microbiológico que se basa en la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio Fischeri* y es usado frecuentemente en la evaluación de la toxicidad aguda de muestras medioambientales. La toxicidad se expresa como la concentración de agente que produce la reducción del 50% de la luminescencia inicial (EC50) o también a través del porcentaje de inhibición del crecimiento (% Inh.).

Organismo empleado en el ensayo

La característica más relevante del organismo empleado en el bioensayo de toxicidad es la bioluminiscencia y su estabilidad, se trata de una bacteria gram negativa, anaerobia facultativa, de la familia Vibrionaceae, con una gran sensibilidad a una extensa variedad de sustancias tóxicas.

Reactivos e instrumental en el análisis

- Bacterias lumiscentes liofilizadas Vibrio Fischeri
- Agua de dilución tipo 1 (milli Q)
- Solución de NaCl de 2%, 3.5% y 20%
- Vial de vidrio de 12x50 mm
- Solucion de NaOH 0.1 N
- Solucion de HCl 0.1 M
- Agitador tipo vórtex Fisher Scientific
- Medio de incubación DYPREL
- Luminometro OPTOCOMP I "MICROTOX"

Procedimiento de análisis

Los ensayos de toxicidad se realizaron con una matriz acuosa durante una hora y a temperatura ($16\pm 1^{\circ}\text{C}$) controlada. Siete gramos de muestra sólida fueron suspendidos en una solución de NaCl al 3.5%, la cual posteriormente fue agitada durante 10 minutos, extrayendo de la mezcla la fase líquida y diluyéndola con

NaCl al 20%. Se requiere al momento del ensayo soluciones de NaCl al 2% y 20% con el objeto de mantener el equilibrio osmótico de la bacteria, de esta forma se garantiza que la emisión de luz se debe exclusivamente al efecto de los contaminantes y no de agentes externos. Para el flujo inicial de luminosidad (FIL) se preparó aproximadamente 5000 ul de una resuspensión de las bacterias con NaCl al 2% y se la mantuvo a una temperatura controlada de $15 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Una vez almacenado el valor de flujo inicial de luminosidad (FIL) se agrega alícuotas de 100 ul de las bacterias suspendidas en cada una de las diluciones, la lectura de luminiscencia se registró en un tiempo inicial (0 minutos) y a los 15 y 30 minutos. Del estándar se realiza la medida por triplicado y una vez medidos todos los viales, el luminómetro OPTOCOMP I "multitox" representa las curvas de inhibición de luminiscencia y ofrece resultados de EC50.



Figura 3.4. Medio de incubación Dyprel.



Figura 3.5. Luminómetro OPTOCOMP I

Fuente: Santana L.

3.5.2. Contaminantes orgánicos persistentes (pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados)

Fundamento del análisis de pesticidas organoclorados (POCs)

El análisis de pesticidas organoclorados pretende obtener una aproximación del contenido de los mismos tanto en sistemas de agua dulce como en marinos y con esto ampliar el campo de investigación, de modo que con esto se permita hallar no solo el estado del ambiente en general, a su vez también desarrollar nuevas técnicas de desorción de POCs particularmente en sedimentos. Los POCs son conocidos por ser contaminantes de

grandes cursos de agua y ser fuente de enfermedad en núcleos rurales. Por ser altamente poluentes y estables, los pesticidas analizados en este estudio fueron lindano, α -HCH, β -HCH, heptacloro, α -endosulfan, metoxicloro, aldrin, hexaclorobenceno, heptacloro epoxi, endrin, dieldrin, 4.4'DDT, 2.4'DDT, 4.4'DDE.

Fundamento del análisis de bifenilospoliclorados (BPCs)

Son un grupo de 209 compuestos relacionados, los cuales difieren según los átomos de cloro unidos a la molécula del bifenilo. Se destaca que los BPCs son químicamente inertes bajo condiciones ácidas y básicas, solubles en agua, no se descomponen a temperaturas normales, son muy resistentes al oxígeno, a diversos oxidantes, metales activos y productos químicos. Los congéneres de BPCs estudiados fueron BPC 101, 105, 138 y 180.

Para realizar un seguimiento del contenido de BPCs y pesticidas organoclorados se realizó una extracción líquido-sólido (ELS) con cromatografía de gases (CG).

Reactivos e instrumentales empleados

- Cromatografo de gas ThermoScientific
- Agitador tipo vórtex Fisher Scientific
- Limpiador mecánico ultrasónico Fisher Scientific
- RotaevaporadorBuchi
- N-Hexano de tipo cromatografico
- Sulfato de sodio anhidro

Procedimiento de extracción en fase sólida

La determinación de POCs requiere tres pasos, extracción, limpieza y análisis, de acuerdo a las normas APHA-AWWA-WPCT el método empleado para la extracción de POCs en sedimentos de sistemas de agua dulce fue el de sólido-líquido.

En la extracción sólido-líquido los contaminantes son desorbidos de muestras sólidas con el uso del solvente de extracción n-hexano de grado puro y de uso cromatográfico. La técnica de desorción empleada fue homogenización con filtración, consistió en agitar fuertemente durante 20 minutos en el sonicador a la muestra y el solvente contenidos en un tubo de ensayo de 10 ml de capacidad, posteriormente filtrar el solvente a través de sulfato

de sodio anhidro en un matraz corazón de 25 ml y con ayuda de un rotavapor se evaporó el solvente orgánico.

Procedimiento cromatográfico

El tipo de cromatografía empleado fue el de columna, el proceso se llevó a cabo empleando como fase móvil un gas inerte y en la estacionaria un líquido.

Un requisito fundamental del análisis cromatográfico es que el gas de arrastre sea inerte, posea una baja viscosidad y una alta pureza, el gas empleado en este análisis es el helio. Mientras que la fase móvil fluye a lo largo del lecho cromatográfico en contacto con la fase estacionaria, la muestra es inyectada dentro de la columna y es arrastrada por la corriente de gas a altas temperaturas, los solutos que arrastra el gas inerte se comparten entre la fase móvil y la fase estacionaria mediante un mecanismo de sorción-desorción, las moléculas de soluto se mueven con la fase móvil mientras que se retienen en contacto con la fase estacionaria, la velocidad del soluto opera inversamente a la afinidad de este con la fase estacionaria, por otro lado la velocidad que emplean los solutos es menor a la de la fase móvil,

los componentes de la mezcla se separan en bandas según sus constantes de repartición y salen al final de la columna y son registrados por el sistema de detección. Al pasar cada componente a través del detector se mide un cambio cuantitativo en señal eléctrica sobre un gráfico registrador. Cada componente se observa como un pico en el gráfico de registro. El tiempo de retención representa a cada pesticida y la concentración es obtenida mediante la relación entre la altura del pico y su área. La presencia de los bifenilospoliclorados (BPCs) se denota en el cromatograma por el alto número de picos no resueltos o parcialmente resueltos. Por otro lado la temperatura máxima con la que se operó el cromatógrafo para el análisis de pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados fue de 280 °C y la presión fue de 70 Kpa.



Figura 3.6. Cromatógrafo de gases

Fuente: Santana L.

3.5.3. Fundamento del análisis de materia orgánica (%MO)

La determinación de porcentaje en peso de materia orgánica se realizó a través del método de pérdida de masa por ignición (MO_{PI}). Este método es frecuentemente utilizado para la determinación de materia orgánica y de contenido de carbonatos en sedimentos. En la reacción de interés, la materia orgánica es oxidada a 550°C , emitiendo CO_2 y ceniza. La pérdida de peso durante la reacción es fácilmente calculada, pesando la muestra antes y después de ser calcinada. Este método aporta con información eficaz del contenido de materia orgánica.

Reactivos y materiales empleados

- Mufla
- Balanza
- Crisol

Procedimiento

La determinación del porcentaje en peso de materia orgánica y carbonatos mediante el método de MO_{PI} , requiere como primer paso un calentamiento continuo de las muestras durante 24 horas a una temperatura constante de 105°C . Después la muestra se somete a un proceso de secado más estricto, en el interior de una mufla se la combustiona a 550°C durante dos horas. La muestra se enfría en un desecador y se pesa posteriormente. El porcentaje de materia orgánica se obtiene a partir de la siguiente ecuación.

$$MO_{PI550} = ((W_{105} - W_{550}) / W_{105}) \times 100$$

Donde $MO_{PI 500}$ representa el contenido de materia orgánica (porcentaje), W_{105} representa el peso seco de la muestra antes de

la combustión y el W_{550} el peso seco de la muestra después de la combustión.



Figura 3.7. Pesaje de la muestra



Figura 3.8. Proceso de calcinación de la muestra dentro de la mufla.

Fuente: Santana L.

3.5.4. Fundamento del análisis de metales pesados

Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se halla a través de la atomización de la muestra, una técnica de atomización usada con mayor frecuencia es la de absorción atómica con flama o llama, el proceso consiste en la nebulización de la muestra y luego esta se disemina en forma de

aerosol, se dirige un rayo luminoso a través de una llama de aire-acetileno u oxido nitroso-acetileno a un monocromador y un detector mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama. Cada metal tiene su propia longitud de onda de absorción y en función de esta característica la espectrometría de absorción atómica emplea como fuente luminosa lámparas que contienen el metal en cuestión. La cantidad de energía absorbida a una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración del elemento en la muestra. Cabe recalcar que el método de determinación es a la llama, esto se debe a que los sedimentos suelen adsorber altos contenidos de metales pesados.

Reactivos e instrumental empleados

- Espectrómetro de absorción atómica y sistemas complementarios (mechero, lámparas, sistema detector, válvulas reductoras de presión, tubería de ventilación).
- Fuentes de gas: Aire (purificado y secado a través de un filtro que evite sustancias contaminantes)/Acetileno (calidad comercial estándar).

- Horno microondas marca Milestone Modelo Start D
- Agua desionizada o destilada
- Patrones de concentraciones conocidas para los metales Pb, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn.
- Agua regia (Relación 3HNO_3 : HCl)

Procedimiento

Digestión previa de la muestra

Con el objeto de evitar o reducir la interferencia de la materia orgánica en la muestra, esta debe ser sometida previamente a un proceso de digestión, a través de este procedimiento el metal adherido al sedimento puede ser fácilmente detectado por el espectrofotómetro. Se mezcló 0.2 g de la muestra con HNO_3 y HCl en una relación 3:1, la mezcla fue calentada alcanzando una temperatura máxima de 120°C en el digestor de microondas Milestone durante 40 minutos. Posteriormente se filtró la mezcla para eliminar el material insoluble y se ajustó el volumen a 25 ml.

Funcionamiento del instrumento

El principal uso de este equipo es el análisis cuantitativo de precisión de un determinado metal, el método empleado en este estudio fue llama, la fuente de alimentación según el metal a analizar en las muestras fue una mezcla entre aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno, la velocidad de flujo es un factor que también debe ser controlado con el fin de obtener la máxima sensibilidad para cada metal. Por otra parte, cada metal a ser medido tiene una longitud de onda de absorción diferente y el espectrofotómetro en la medición requiere de una lámpara de cátodo hueco correspondiente al metal que será detectado. La lámpara mencionada debe ser instalada y alineada en el momento en el que se lleven a cabo las lecturas del metal debido a que la longitud de onda es un factor que debe ser optimizado según la ganancia de energía.

Previo a la medición de Cr, Cd, Ni, Pb, Cu y Zn se ingresó la curva de calibración (4 puntos de concentración) y posteriormente la muestra es nebulizada y atomizada con llama.



Figura 3.9. Espectrofotómetro de absorción atómica

Fuente: Santana L.

CAPITULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este estudio se ha llevado a cabo con el objeto de conocer el estado en el que se encuentra el río Daule, por ello, esta sección discute los resultados obtenidos como producto de la caracterización granulométrica, físico-química y toxicológica realizada en sedimentos del río Daule. Entre los compuestos físico-químicos analizados en los sedimentos del afluente se encuentran pesticidas organoclorados (POCs), bifenilos policlorados (BPCs), metales pesados y materia orgánica (MO), cuyos resultados fueron comparados con valores límites referenciales (VLR) establecidos en directrices internacionales tales como la guía del Consejo de Conservación Ambiental de Australia y Nueva Zelanda (CCAANZ), los niveles Guías Interinos del Ministerio del Ambiente de Ontario (GIMAO) y la Guía de Calidad de Sedimento en Aguas Dulces de Canadá (GCSC), el uso en esta investigación de directrices internacionales aplicables en sedimentos se da ya que en Ecuador no se ha encontrado normas ni valores referenciales para MO, metales pesados, POCs y BPCs en sedimentos.

4.1. Granulometría

Las características granulométricas dependen fundamentalmente del tipo de suelo que contiene el lecho del río, como producto de las

precipitaciones que suelen ocasionar erosión y de la escorrentía. En el km 16.5 y 23 vía a Daule se realizaron monitoreos en época invernal y a inicios de verano de 2013 con el objeto de estudiar la variación del tamaño de las partículas que constituyen el suelo en ambas estaciones climáticas. Mientras que en el km 36 y 43 vía a Daule se analizó la variación del material sobre el cual discurre el río con el objeto de ser comparado estas estaciones con las demás muestreadas durante la misma época.

En el Gráfico 4.1. se observa una variación significativa de las partículas de sedimento. En el mes de abril, mayo y junio, la granulometría de los sedimentos reportó un concentración superior de partículas de mayor tamaño a 150 y 106 μm de diámetro en el km 16.5, estos valores oscilan entre 71.6 y 92.8%. En contraposición, los valores reportados en el km 23 vía a Daule varían desde 57.8 a 67.2% durante los mismos meses. En el mes de julio, los sedimentos gruesos disminuyeron tanto en el km 16.5 como en la estación 23 vía a Daule.

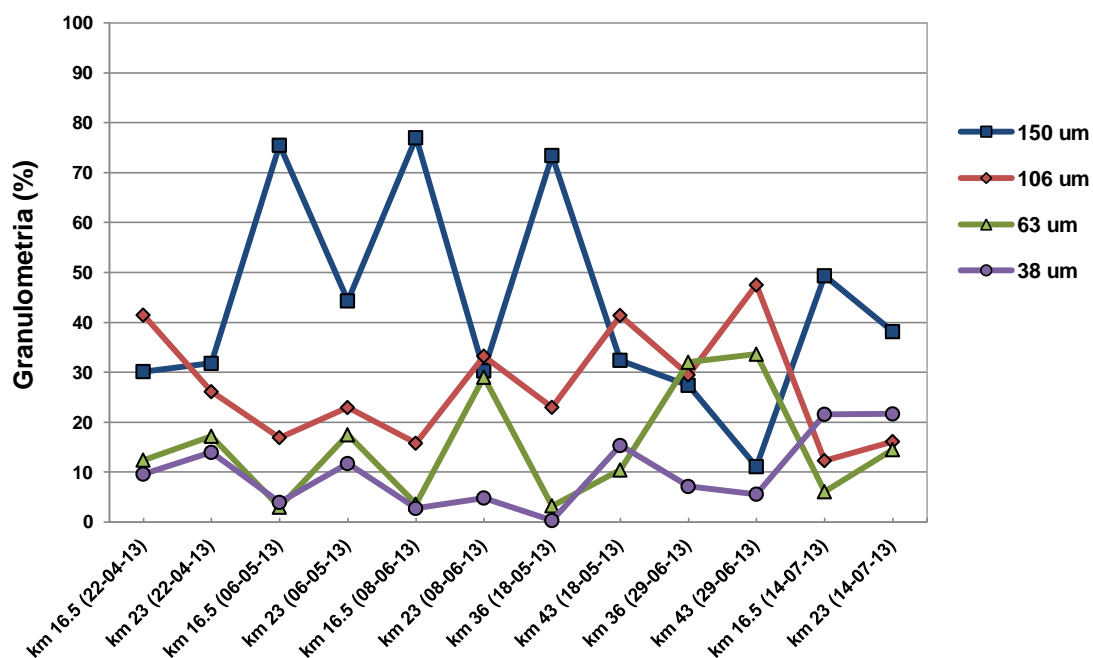


Gráfico 4.1. Variación granulométrica de cuatro sitios del río Daule (km 16.5, km 23, km 36 y km 43 vía a Daule).

Se observa un mayor contenido de sedimentos tipo limo-arenosos en las estaciones del km 16.5 y 36 vía a Daule, particularmente durante el mes de mayo. Del proceso granulométrico se obtuvo partículas mayores a 150 μm , estos valores fueron de 74.0 y 76.0% para la estación del km 36 y 16.5 respectivamente, ciertamente los valores obtenidos en el mes de junio para la estación del km 36 vía a Daule disminuyeron, no se observó la misma tendencia en el caso de los sedimentos obtenidos a la

altura del km 16.5, en esta estación el contenido de partículas gruesas (>150 μm) aumentó en 1.5%.

En los sedimentos de la parte baja del río Daule (km 16.5 y 23) el porcentaje de partículas finas fue mayor (17.0%), mientras que en la parte alta del río Daule (km 36 y 43 vía a Daule) el porcentaje de partículas finas resultantes fue menor (8.8%).

4.2. Análisis in situ realizado en el agua del río Daule

Esta sección estudia la variación del potencial de hidrógeno (pH), y oxígeno disuelto (OD) en el agua, estos parámetros se hallan intrínsecamente relacionados con el proceso de liberación de compuestos poluentes desde la columna de agua hacia los sedimentos o viceversa, tal es el caso de los metales pesados que pueden ser removilizados desde los sedimentos hacia la columna de agua a través de la variación de la concentración de oxígeno disuelto y el potencial de hidrogeno.

4.2.1. Potencial de hidrógeno (pH) en aguas del río Daule

Los resultados de pH se muestran en el Gráfico 4.2. en donde se observa un aumento de forma espacial del parámetro en

cuestión, el incremento se evidencia desde la parte baja a la alta del río Daule. Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango establecido en el Texto Unificado de la Legislación Secundario del Medio Ambiente (TULSMA). Desde una perspectiva general, se observa que el potencial de hidrógeno (pH) crece en dependencia del tiempo. En el mes de abril el pH para el km 16.5 y 23 vía a Daule reporta valores de 7.16 y 7.23, una vez en la época seca desde el mes de mayo a julio se muestra un aumento del pH en ambas estaciones, en el km 16.5 el valor de pH varía desde 7.51 a 7.82, al igual que en el km 23, el pH reportado en el km 23 se incrementa de forma temporal (7.10-7.85 U de pH). Los resultados de pH reportados en ambas estaciones muestran una ligera variación, la cual puede estar relacionada a la escorrentía de contaminantes, las precipitaciones y la descarga de efluentes industriales.

Por otro lado, en el km 36 y 43 se reportaron valores de pH constantes, en el mes de mayo, el potencial de hidrogeno fue de 7.81 y 7.53 respectivamente. Mientras que en junio se obtuvo valores de 7.89 y 7.63 U de pH. De manera general se aprecia la inexistencia de una variación significativa en todas las estaciones.

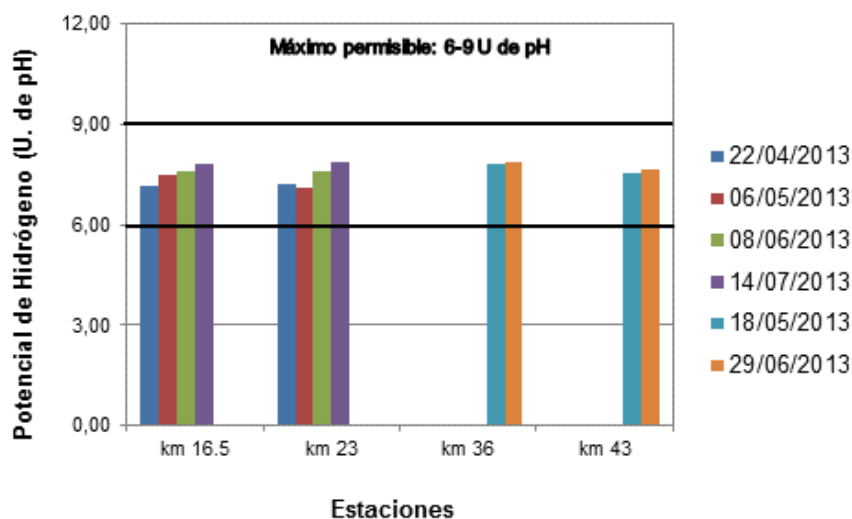


Gráfico 4.2. Variación de pH en aguas arriba y abajo del río Daule

4.2.2. Variación de oxígeno disuelto (OD) en aguas del río Daule

El contenido de oxígeno disuelto está intrínsecamente relacionado con la temperatura, la turbulencia del medio acuático, y la interfase aire-agua. Por otro lado este parámetro también puede verse influenciado por contaminantes que son acarreados hacia los sistemas acuáticos a través de vertimientos residuales y escorrentía. El Gráfico 4.3. es el resultado del análisis de OD realizado en cuatro sitios específicos del río Daule, el km 16.5, 23, 36 y 43 vía a Daule .

El gráfico OD muestra el punto más bajo alcanzado en las estaciones del km 16.5 y 23 vía a Daule, estos valores corresponden a 3.35 y 3.37 mg.L⁻¹ de oxígeno disuelto, dicho monitoreo se llevó a cabo el 14 de julio de 2013. Entre los posibles factores a los que se deba la reducción del contenido de OD se distingue que al tratarse de una época seca, la turbulencia del río Daule disminuye, por consiguiente se muestra un notorio descenso del oxígeno disuelto. Sin embargo los valores de OD reportados por las mencionadas estaciones se encuentran por debajo del límite permisible por la legislación ambiental del Ecuador (TULSMA), esto se podría deber a los poluentes que son introducidos en el río Daule a través de la descarga de desechos efectuado por las poblaciones ubicadas en las riberas de este sistema acuático.

Se evidencia en el muestreo realizado en mayo como el contenido de OD comienza a descender, este comportamiento se observa hasta el mes de julio, para la estación del km 16.5 el valor de OD oscila desde 5.08 a 3.35 mg-L⁻¹, de forma similar se observa una reducción del oxígeno disuelto a unos 6.5 km (Estación: km 23 vía a Daule), estos valores se encuentran en el

rango de 5.91 a 3.37 mg-L⁻¹. Por otro lado, se observa una variación espacial y temporal de la concentración de OD, en el mes de mayo desde la parte baja hacia la alta del río Daule los valores de OD fluctúan entre 4.29 y 4.60 mg-L⁻¹, en promedio se observa una mayor concentración de este parámetro aguas arriba. En contraposición, en el mes de junio la reducción de OD se presenta desde aguas arriba hacia abajo, es posible que esta variación se debe al contenido de materia orgánica liberado a través de desechos sólidos o efluentes residuales.

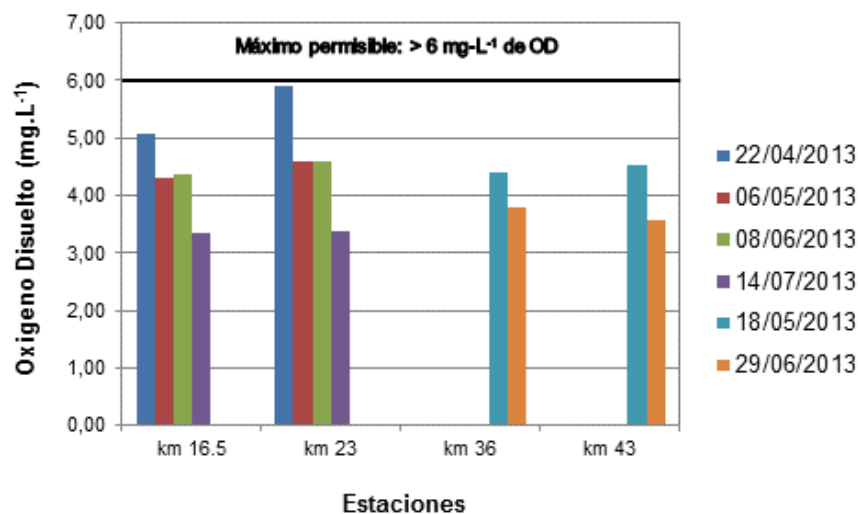


Gráfico 4.3. Variación de oxígeno disuelto en aguas arriba y abajo del río Daule

4.3. Resultados físico-químicos en sedimentos del río Daule

Debido al asentamiento de poblaciones rurales, plantaciones agrícolas y sobre todo de diversas industrias ubicadas en las riberas del río Daule, este sistema acuático posiblemente se estaría deteriorando debido a la descarga de efluentes residuales o deposición de residuos sólidos en el mismo, por ello, se han realizado estudios físico-químicos complementarios a la altura del km 16.5, km 23, km 36 y km 43 vía Daule. En cada monitoreo ejecutado por estación se muestreo por duplicado con el objeto de capturar los contaminantes que se escapen a los ensayos propuestos.

4.3.1. Contenido de Pesticidas organoclorados (POC)

La distribución de pesticidas organoclorados en sedimentos de las cuatro localidades muestreadas se resume en el Gráfico 4.4. Se analizó un total de 14 pesticidas organoclorados que a su vez fueron detectados en diferentes fechas y estaciones, entre los compuestos identificados se mencionan ciclodienos (dieldrin, endrin, aldrin y alfa endosulfan), difenilos alifáticos (4,4'-DDE, 2,4'DDT, 4,4'DDT y metoxicloro), hexaclorociclohexano ((β)beta HCH, (α) alpha HCH y lindano o (γ) gamma HCH) además de

hexaclorobenceno (BHC), epóxido de heptacloro y heptacloro [12], los cuales podrían estar distribuidos de forma espacial y temporal.

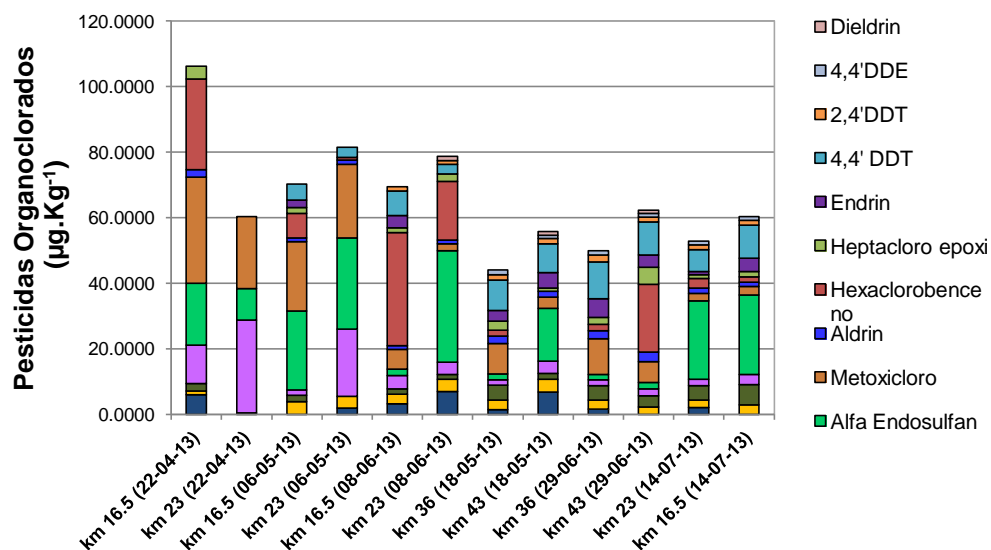


Gráfico 4.4. Resumen de los resultados de pesticidas organoclorados analizados en los sedimentos de las estaciones del km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule.

El Gráfico 4.4. ilustra los rangos de concentración de pesticidas organoclorados. En el mes de abril de 2013 el contenido total de pesticidas organoclorados detectado en el km 16.5 es superior al observado en el km 23 en la misma fecha ($60.31 \mu\text{g.Kg}^{-1}$), el valor

registrado fue de $106.22 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, siendo la más alta concentración total de POCs detectada. Los compuestos encontrados con mayor frecuencia y en concentraciones considerables fueron el metoxicloro, alfa endosulfan y heptacloro. Según estudios previos realizados en compuestos organoclorados indican que una mayor adsorción de POCs en sedimentos de ríos se ve influenciada fundamentalmente por su carácter volátil y lipofilicidad, además de su uso y producción [123-124].

En el mes de mayo de 2013 se observó un aumento de organoclorados totales en el km 23 vía a Daule cuyo resultado fue de $81.47 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, mientras que la concentración total de plaguicidas organoclorados disminuyó en el km 16.5 vía Daule, y cuyo resultado fue $70.29 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, sin embargo en relación a los valores obtenidos aguas arriba en el km 36 y km 43 el decrecimiento no es significativo, el nivel de POCs obtenido en estas estaciones fue de $44.05 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ y $55.85 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ respectivamente. Es importante mencionar que la mayor presencia de pesticidas en las estaciones muestreadas aguas arriba puede deberse a la difusión del parámetro estudiado en la

columna de agua a través de sólidos en suspensión, este hecho se puede relacionar al proceso de erosión de los suelos [125]. Los compuestos alfa endosulfan y heptacloro fueron hallados aguas abajo, de forma similar, elevados contenidos de metoxicloro, 4,4' DDT y alfa endosulfan fueron registrados aguas arriba del río Daule.

En relación a los datos obtenidos en el mes de abril en las estaciones del km 16.5 y 23 vía a Daule, la concentración total de pesticidas organoclorados en el mes de junio se encontró en menor proporción en el km 16.5, mientras que aumentó en un 31% en la estación del km 23, los compuestos organoclorados encontrados en abundancia son el hexaclorobenceno y alfa endosulfan. Por otro lado, los niveles de organoclorados totales detectados en este mes para las estaciones ubicadas aguas arriba se encontraron en un rango menor que aquellas situadas aguas abajo, los valores de POCs totales obtenidos respectivamente en las estaciones del km 36 y 43 fueron de 49.93 y 62.24 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$.

Adicionalmente, se observó de mayo a junio de 2013 un aumento de POC's en las mencionadas estaciones este hecho puede

atribuirse a las actividades agrícolas que se generan en los campos en donde los plaguicidas utilizados son transportados por escorrentía superficial y derivados a los sedimentos de río [126]. Los compuestos organoclorados presentes en mayor abundancia y frecuencia son 4,4 DDT y metoxicloro. Cabe destacar que el único compuesto hallado con menor frecuencia en los sitios de muestreo es el hexaclorobenceno, no obstante se reporta en altos niveles. Desde una perspectiva general, se evidencia un mayor contenido de POC's en el km 23 vía a Daule, al comparar los resultados del análisis de organoclorados obtenidos en los sitios de muestreo correspondientes al km 16.5 y 23 y los del km 36 y 43, se observa que los primeros citados reportan mayores índices de contaminantes organoclorados.

El muestreo final realizado aguas arriba del río Daule particularmente la estación correspondiente al km 16.5, indica una ligera reducción en la concentración total de plaguicidas organoclorados en relación al tiempo de muestreo (abril-julio), no obstante a medida que disminuye el contenido total de POCs en la estación mencionada, el parámetro en cuestión se acumula en las demás estaciones, este hecho puede deberse al arrastre

ejercido por la corriente fluvial de sólidos en suspensión y sedimentos superficiales que provoquen la difusión de los contaminantes [127].

El análisis de los compuestos organoclorados realizado en forma estacional y temporal, reporta que aquellos encontrados de mayor a menor abundancia son alfa endosulfan, metoxicloro, heptacloro y 4.4'DDT. Otros POC's tales como los isómeros del hexaclorociclohexano (alpha, beta y lindano), aldrin, endrin, heptacloro epoxi, dieldrin, 2.4' DDT y 4.4'DDE se encuentran en bajas concentraciones como se muestra en el Gráfico 4.4. Muy a pesar de que el uso de compuestos tales como aldrin, dieldrin, endrin, BHC, DDT, lindano y heptacloro ha sido restringido, la presencia de estos persiste debido al uso constante de plaguicidas y por consiguiente su acumulación en el ambiente, su lipofilicidad y resistencia a la degradación a través de los años [128].

En el Gráfico 4.5. se ilustra la variación porcentual del sedimento arcilloso ($63 \mu\text{m}$) en correlación al contenido total de pesticidas organoclorados. Exceptuando el primer muestreo, se observa que el contenido total de POCs presente en la estación del km

16.5 se encuentra en menor proporción que el hallado en la estación del km 23, al igual que los resultados obtenidos en POC's, el porcentaje granulométrico es menor en la estación del km 16.5 que la del km 23 vía a Daule, la relación entre la concentración de POCs total y el porcentaje granulométrico tiende a repetirse en los demás sitios muestreados. Estudios realizados con antelación afirman que existe una relación entre el contenido granulométrico y el total de pesticidas organoclorados, se considera que el tamaño de las partículas de sedimento interfiere en el fenómeno de adsorción de pesticidas, de otro modo, los sedimentos arcillosos retendrán más POCs que aquel material caracterizado por ser areno-arcilloso o limo-arenoso [129]. En contraposición con lo citado, el tamaño de las partículas de sedimento no es el único factor que debe ser involucrado con el aumento o reducción de pesticidas, a su vez se debe sumar el análisis de otras características físico-químicas (pH, oxígeno disuelto y entre otros).

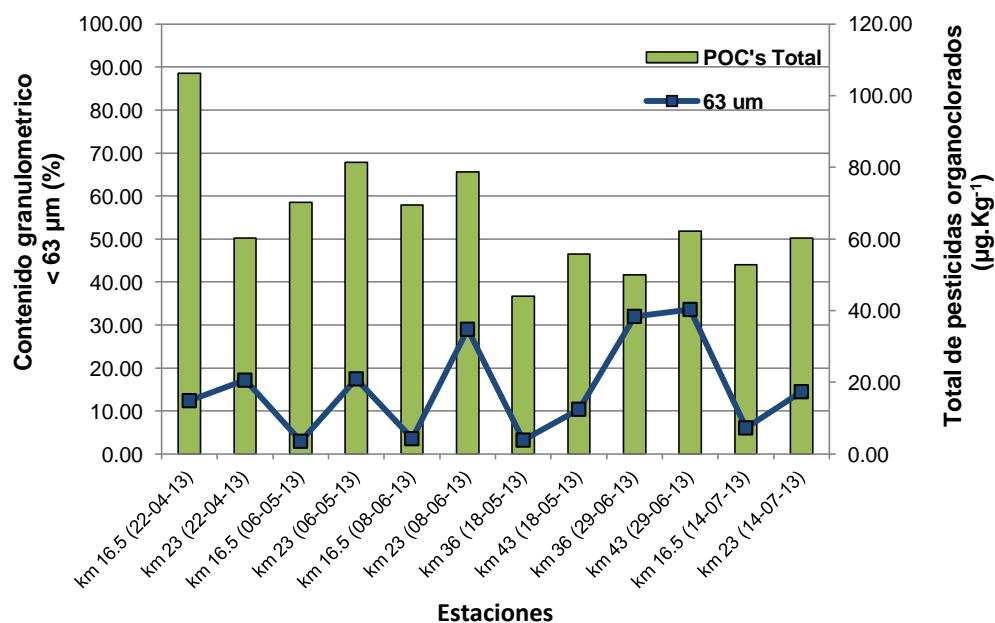


Gráfico 4.5. Relación entre el contenido total de pesticidas organoclorados y el porcentaje granulométrico en sedimentos del río Daule.

Por otra parte, el análisis individual muestra que los compuestos organoclorados dieldrin y DDE no sobrepasan los valores referenciales establecidos por el CCAANZ, y, la GCSC, mientras que los compuestos DDT y endrin encontrados en las estaciones aguas arriba sobrepasan los valores de ambas guías de calidad, en relación a los resultados de lindano encontrados aguas arriba y abajo del río Daule, todos sobrepasan los VLR. En cuanto a

heptacloro epoxi este parámetro solo fue evaluado con la guía de Canadá GCSC.

4.3.2. Contenido de bifenilos policlorados (BPCs)

El nivel de bifenilos policlorados fue monitoreado en sedimentos superficiales capturados aguas abajo (km 16.5 y 23) y aguas arriba (km 36 y 43 vía a Daule) del río Daule, desde el mes de abril a julio de 2013. Los congéneres de BPCs 101, 105 y 138 reportaron ausencia en las estaciones del km 16.5, 23, 36 y 43 vía a Daule. No obstante, en todas las estaciones y fechas de muestreo se detectó únicamente un congéner de BPC altamente liposoluble, el BC 180, la estabilidad del mismo depende del grado de cloración y es indiscutible que el nivel de cloración del BC 180 supera el de los BPCs 101, 105 y 138, y por esto el análisis de la abundancia del BC 180 en los sedimentos de fondo del río Daule es fundamental.

Adicionalmente se debe destacar que el contenido de BC 180 corresponde a la concentración total de bifenilos policlorados (BCPs). El Gráfico 4.6. resume los resultados encontrados en los sedimentos de fondo del río Daule.

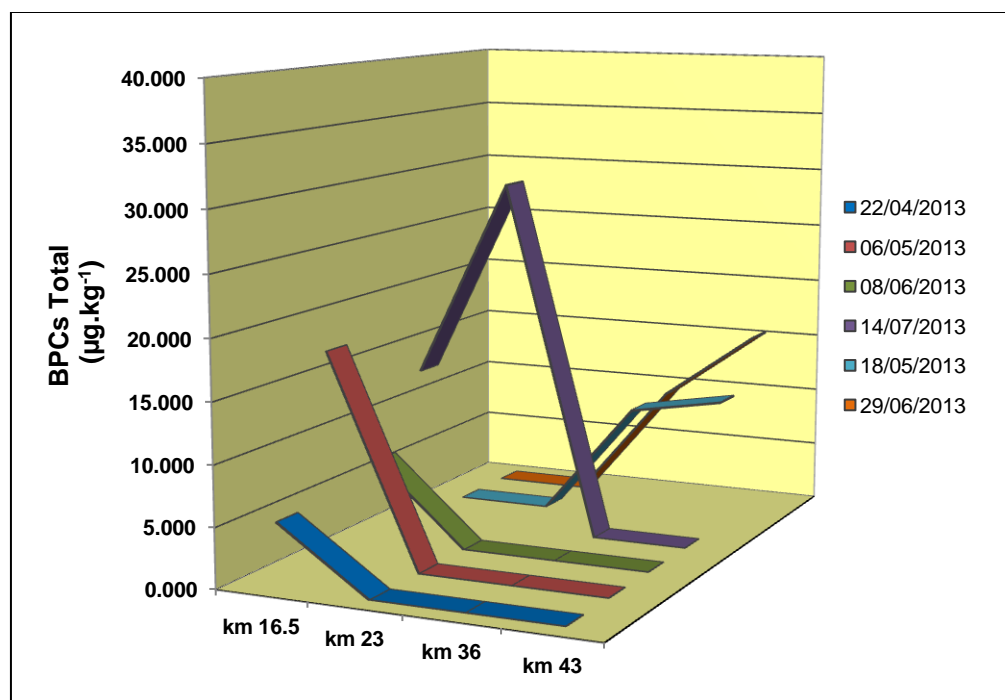


Gráfico 4.6. Concentración total de bifenilos policlorados (BPCs) obtenidos en sedimentos fluviales de las estaciones del km 16.5, km 23, km 36 y km 43 vía Daule.

Se observa en el Gráfico 4.6. la ubicuidad del congéner BC 180, en forma estacional este compuesto se presentó en todas las estaciones, aun en diferentes concentraciones. En el muestreo realizado en la estación del km 16.5 en el mes de abril se halló

una baja concentración en BC 180, este valor fue de $5.325 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, ya en el mes de mayo la concentración de este parámetro aumento a $17.583 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, en el mes de junio disminuyó el contenido de BC 180 a $6.889 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, en el caso de la estación del km 23 vía a Daule en los muestreos de los meses de abril a junio, el parámetro en cuestión se mantuvo ausente, sin embargo en el muestreo del 14 de julio de 2013 los análisis realizados en sedimentos reportaron la presencia de BC 180 en las estaciones del km 16.5 y 23, cuyos valores corresponden a 13.206 y $29.805 \mu\text{g.Kg}^{-1}$. Desde una perspectiva general se evidencia una mayor concentración de BC 180 en el km 16.5 y no así en el km 23 vía a Daule.

De los sedimentos extraídos aguas arriba (km 36 y 43 vía a Daule) en el mes de mayo se puede manifestar que en estos sitios la concentración de BC 180 es menor en comparación con los resultados obtenidos en sedimentos del km 16.5, en el mes de junio los resultados de BC 180 no presentan la misma tendencia, al contrario se denota un aumento del parámetro estudiado en un 27.9 y 55.1% respectivamente para las estaciones del km 36 y 43.

Por otro lado, los valores obtenidos en el mes de mayo y julio a partir de los sedimentos muestreados en el km 16.5 sobrepasan el criterio establecido de $10 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, de igual forma en el mes de julio en el caso de la estación del km 23, y desde mayo a junio de los sedimentos obtenidos en el km 43 vía a Daule, el contenido de BC 180 se halla por encima de límite máximo permisible.

Los resultados de PCBs total analizados de forma temporal y estacional se muestran por debajo de los valores límites referenciales de las guías de calidad CCAANZ y GCSC.

4.3.3. Contenido de materia orgánica en sedimentos (%MO)

Es necesario mencionar que en los sitios de monitoreo se replicaron las muestras con el objeto de corroborar los resultados obtenidos. Los resultados reportados en el mes de abril y mayo de 2013 para R₁ la réplica uno de la estación del km 23 se hallan entre 6.96 y 7.41% de materia orgánica, mientras que para la réplica R₂ se obtuvo un porcentaje de materia orgánica de 5.4 y 5.8% respectivamente en el mes de abril y mayo. De forma similar en el mes de abril y mayo los resultados reportados por la estación km 16.5 se encontraron en niveles relativamente bajos,

esto es en R_1 el contenido porcentual de MO fue de 5.53 y 6.21%, mientras que la réplica R_2 reportó datos de 5.91 y 5.75% de MO respectivamente para los meses de abril y mayo.

Por otro lado, a partir del mes de junio en las estaciones del km 16.5 y 23 vía a Daule, el contenido de materia orgánica disminuye aunque no es un importe significativo se denota la reducción del parámetro en cuestión particularmente en la temporada escasa de precipitaciones. La estación del km 16.5 reportó en el mes de julio tanto para R_1 como para R_2 valores de MO entre 5.7-5.8% mientras que la estación Pascuales se mantuvo entre 5.2-5.3%.

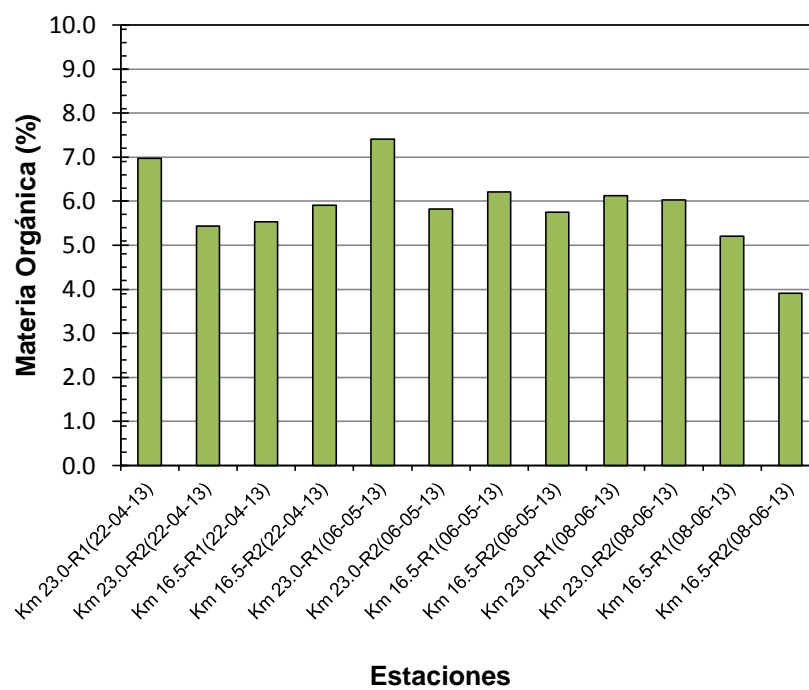


Gráfico 4.7. Valores réplica del porcentaje de materia orgánica en el km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule obtenido de abril a junio.

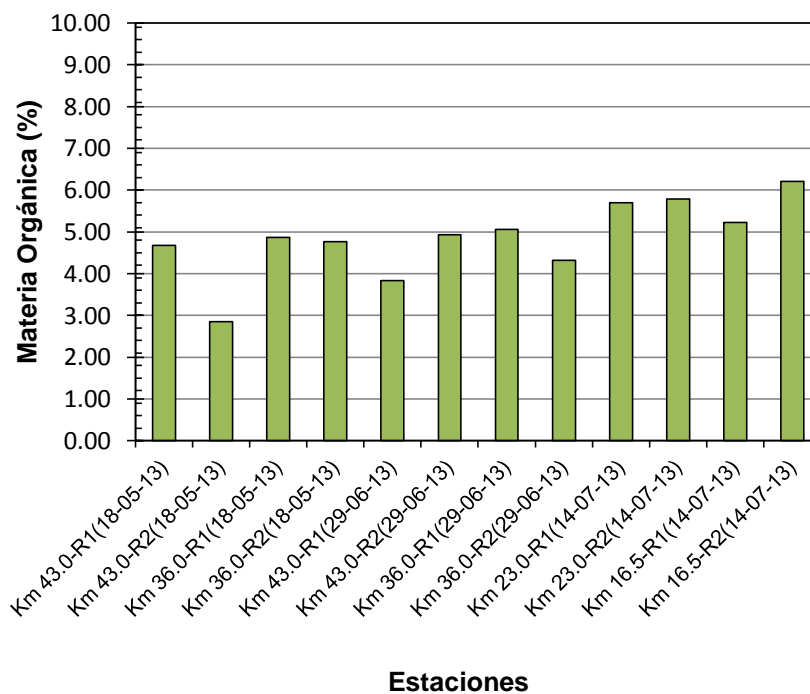


Gráfico 4.8. Valores réplica del porcentaje de materia orgánica en el km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule obtenido de mayo a julio.

Al contrario de los resultados obtenidos en los sedimentos del km 16.5 y 23 vía a Daule durante la época invernal en las estaciones del km 36 y 43 se registraron bajos niveles de materia orgánica; en referencia al km 43 se reportó valores entre 3.8 - 4.9% de MO, mientras que los resultados hallados en la estación correspondientes al km 36 se encontraron entre 4.3 - 5.1%, evidenciando un incremento en este sitio.

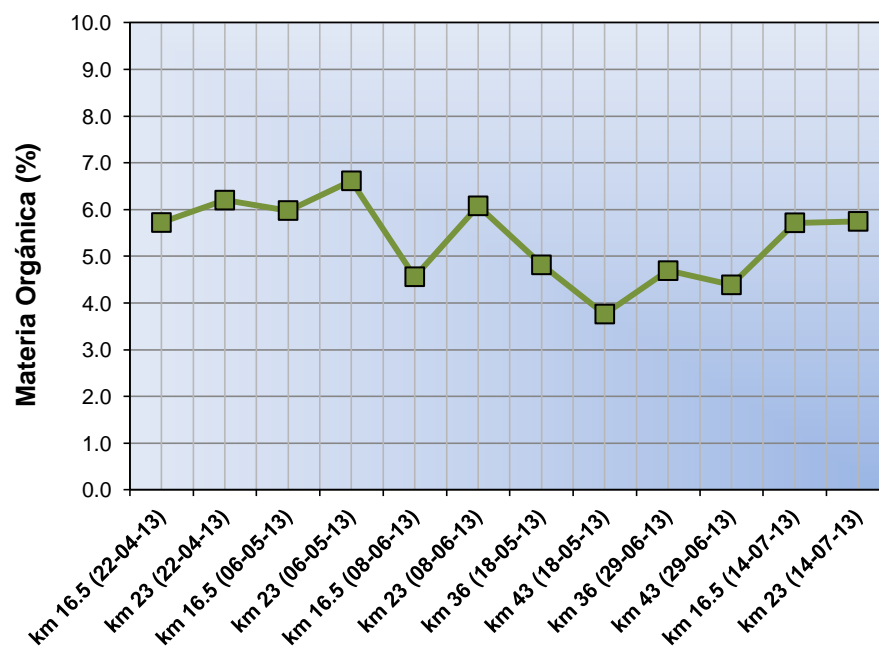


Gráfico 4.9. Porcentaje promedio de materia orgánica encontrado en el Km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule

En el Gráfico 4.9. se resumen los resultados de materia orgánica hallados en las cuatro estaciones estudiadas. El valor más alto alcanzado en materia orgánica fue de 6.62% en el km 23 vía a Daule en el mes de mayo, le sigue el mes de abril y junio los resultados de MO fueron de 6.20 y 6.10% para la misma estación. Mientras que los resultados de materia orgánica disminuyeron en

los sedimentos muestreados aguas arriba (Km 36 y 43 vías a Daule).

4.3.4. Metales pesados en sedimentos del río Daule

La composición de los sedimentos fluviales a mas de depender de factores litogénicos también se ve influenciada por las actividades antropogénicas, de modo que fue necesario la medición de metales pesados en los sedimentos del río Daule. Entre los metales medidos se encuentra cadmio, cromo, cobre, zinc, níquel y plomo, sin embargo este último mencionado no fue detectado en los sedimentos analizados.

4.3.4.1. Contenido de cadmio

Los resultados de cadmio obtenidos en los sedimentos muestreados en los km 16.5, 23, 36 y 43 vía a Daule oscilan entre 1.4812 a 1.8750 mg.Kg⁻¹. Espacial y temporalmente se evidencia una variación no significativa en los diversos sitios.

En el mes de abril se observa que las estaciones ubicadas aguas abajo reportan valores similares de cadmio, posteriormente en las estaciones

correspondientes al km 16.5 y 23 vía a Daule se observó en el mes de mayo un aumento estacional del parámetro en cuestión, en junio y julio se evidencia un carácter similar al citado en el mes de mayo. Por otro lado los análisis realizados en los sedimentos muestreados a la altura del km 36 y 43 reportan una concentración promedio de cadmio relativamente baja en comparación los resultados encontrados aguas abajo del río Daule. La presencia de cadmio se ve influenciado básicamente a las descargas residuales que posiblemente contienen material sobrante de pinturas, baterías o plásticos.

Por otro lado, se observa que los resultados de Cd en todas las estaciones y fechas sobrepasan los VLR establecidos por las guías de calidad de sedimentos CCAANZ, GCSC y GIMAO.

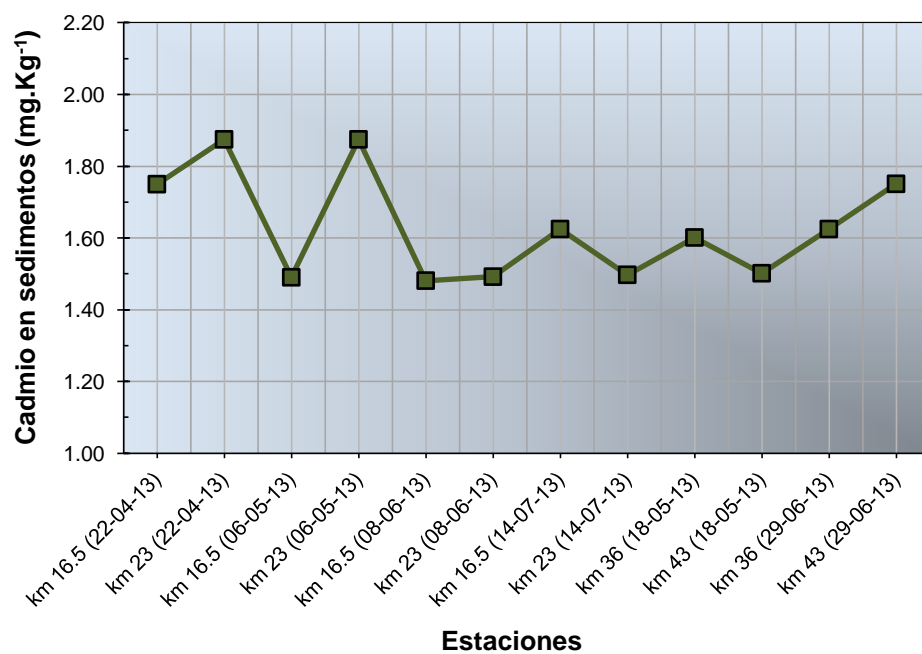


Gráfico 4.10. Contenido de cadmio analizado en sedimentos de las estaciones km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule

4.3.4.2. Contenido de cromo

El perfil de la concentración de cromo de los cuatro sitios muestreados se muestra en el Gráfico 4.11.

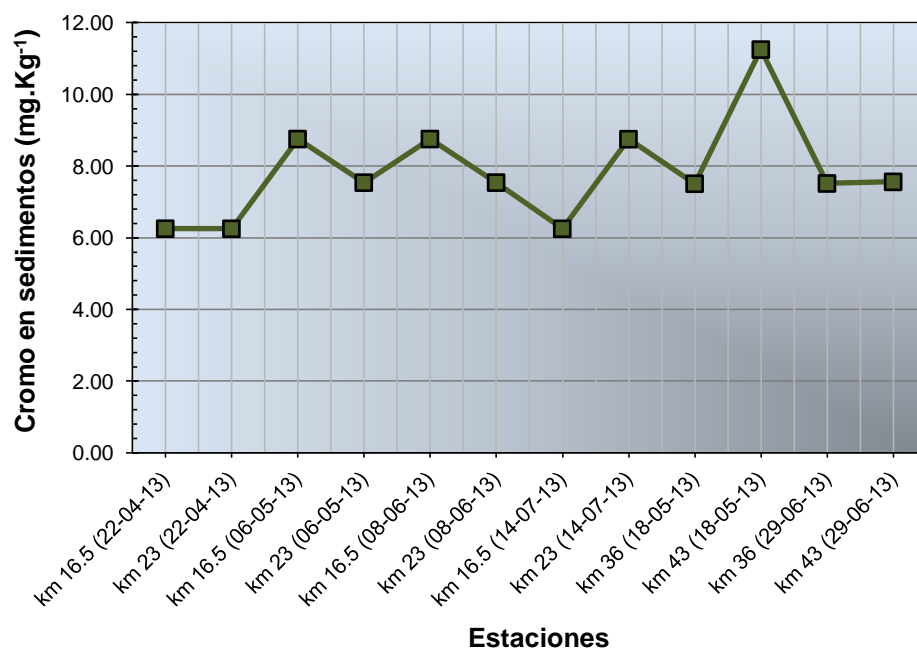


Gráfico 4.11. Contenido de cromo analizado en sedimentos de las estaciones km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule

Este elemento se encontró en menor concentración aguas abajo en el km 16.5 y 23 vía a Daule, principalmente en el mes de abril. En contraste, a partir del mes de mayo el contenido de cromo en las estaciones citadas empieza a variar, la concentración promedio de este metal subió de 6.2514 a 8.7542 mg.Kg⁻¹ en los sedimentos capturados en el km 16.5 vía

a Daule, el aumento observado en el km 23 vía a Daule fue de 6.2490 a 8.7542 mg.Kg⁻¹. Resultados similares fueron encontrados en el mes de junio en los muestreos realizados aguas abajo del río Daule, km 16.5 y 23.

Es probable que la alta variación del contenido de metales pesados se deba al proceso convencional de arrastre de materiales sólidos en los sistemas fluviales. En el mes de julio una reducción de cromo en el km 16.5, el valor detectado fue de 6.2486 mg.Kg⁻¹ en la estación del km 16.5, en contraste, en el km 23 se registró un aumento de 8.7502 mg.Kg⁻¹.

La máxima concentración de cromo fue detectada en el km 43 vía a Daule en el mes de mayo de 2013, el valor registrado fue de 11.2500 mg.Kg⁻¹. En la misma fecha, el contenido de cromo registrado en el km 36 vía a Daule se mantuvo en un nivel bajo. Adicionalmente en el mes de junio, los resultados obtenidos en las estaciones halladas aguas se mantuvieron en un rango de 7.5140 a 7.5589 mg.Kg⁻¹.

El contenido de cromo encontrado en todas las estaciones y fechas no sobrepasa los VLR establecidos por las guías internacionales de calidad de sedimentos.

4.3.4.3. Contenido de cobre

Se observan altos niveles de cobre en el km 16.5 vía a Daule en el mes de mayo ($112.5024 \text{ mg.Kg}^{-1}$) y junio ($67.6253 \text{ mg.Kg}^{-1}$), no obstante, estos resultados son superados por el valor obtenido en el mes de mayo aguas arriba particularmente el km 43, el resultado fue de $182.6710 \text{ mg.Kg}^{-1}$. Por otra parte, en abril y julio, en respuesta al estudio realizado en las estaciones localizadas aguas abajo del río Daule el nivel de cobre se mantiene estable y en un rango bajo. Sin embargo, se evidencia que existe una alta variabilidad aguas abajo en el km 16.5 y 23 vía a Daule.

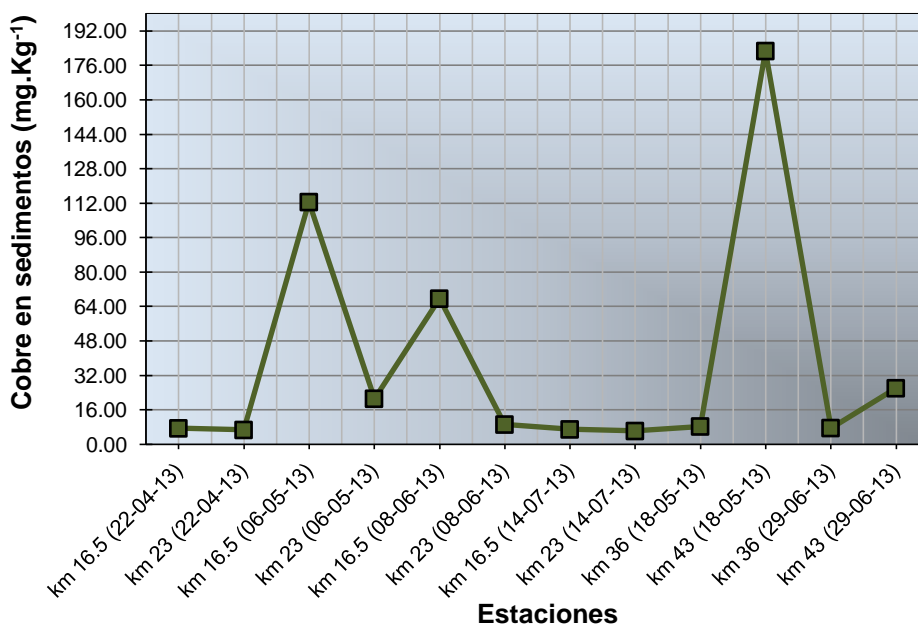


Gráfico 4.12. Contenido de cobre analizado en sedimentos de las estaciones km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule

En promedio se determinó una mayor concentración del parámetro en cuestión agua arriba del río Daule.

Según la guía de calidad de sedimentos de Canadá, Ontario, Nueva Zelanda y Australia, los valores de cobre sobrepasan los VLR en las estaciones 16.5 en mayo y junio y en el km 43 en mayo.

4.3.4.4. Contenido de zinc

La concentración de este parámetro se encuentra asociada a la de cadmio a través de deposiciones residuales realizadas por las poblaciones ubicadas en las riberas, como producto de estas descargas se observa la notoria variación de zinc en sedimentos de fondo. La más alta concentración de zinc se observó en el mes de mayo a la altura del km 16.5 vía a Daule, mientras que con 16.8% la concentración de níquel presente en la estación del km 23 vía a Daule resultó menor, seguido por la estación del km 43 vía a Daule que en comparación con la primera estación mencionada, el valor obtenido fue menor con un 22.4%.

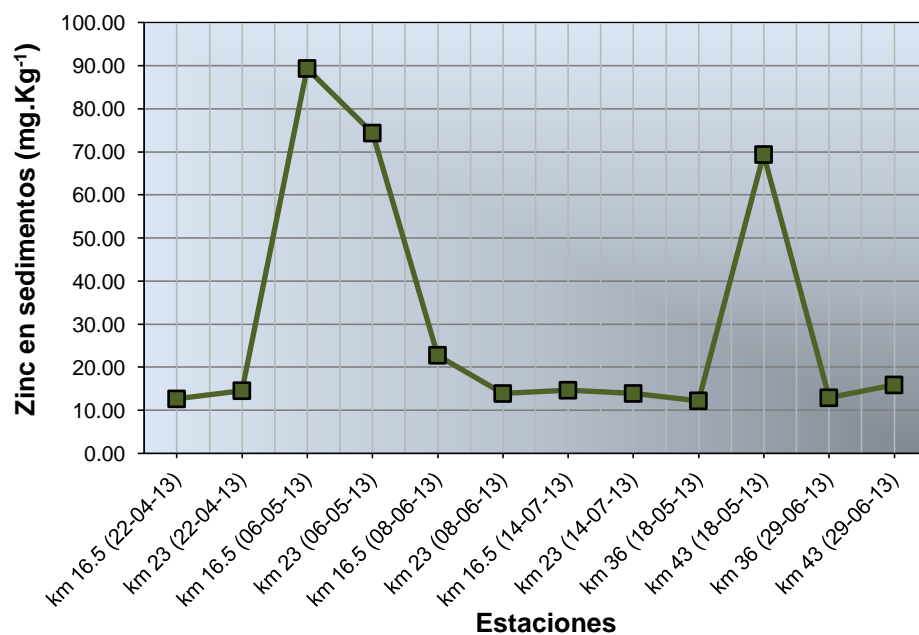


Gráfico 4.13. Concentración de zinc analizado en sedimentos de las estaciones km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule

El análisis general, esto es, estacional y temporalmente, reportó valores promedio de zinc en un rango de 12.1754 a 89.3755 mg.Kg⁻¹.

Los valores de zinc se encuentran por debajo de los VLR establecidos en las guías de calidad de sedimento

de Canada, Australia y Nueva Zelanda y el nivel guía interino del Ministerio del Ambiente de Ontario.

4.3.4.5. Contenido de níquel

La concentración promedio de níquel se encuentra en un rango limitado desde 7.4311 a 14.3852 mg.Kg⁻¹, es importante indicar que la variación del contenido de este metal se produce de forma temporal y espacial. La concentración de níquel se halla intrínsecamente relacionado a su uso frecuente en la industria automotriz, recubrimientos de metales y entre otros. Sin embargo se enfatizan los ya mencionados, debido a los asentamientos industriales aledaños al río Daule.

Se observa en el Gráfico 4.14. que la concentración promedio más baja se presenta en las estaciones muestreadas aguas arriba del río Daule. La estación correspondiente al km 16.5 reportó la más alta concentración del metal en cuestión a finales de la época invernal (mes de mayo), a partir del mes de junio, tanto para la estación del km 23 vía a Daule como en el

16.5 se mostró una reducción de níquel del 13.0 - 21.7% y 9.0 - 21.7% respectivamente.

En relación a los resultados de níquel obtenidos en diferentes fechas y estaciones se observa que estos se encuentran por debajo de los límites establecidos por las GCSC, CCAANZ y GIMAO.

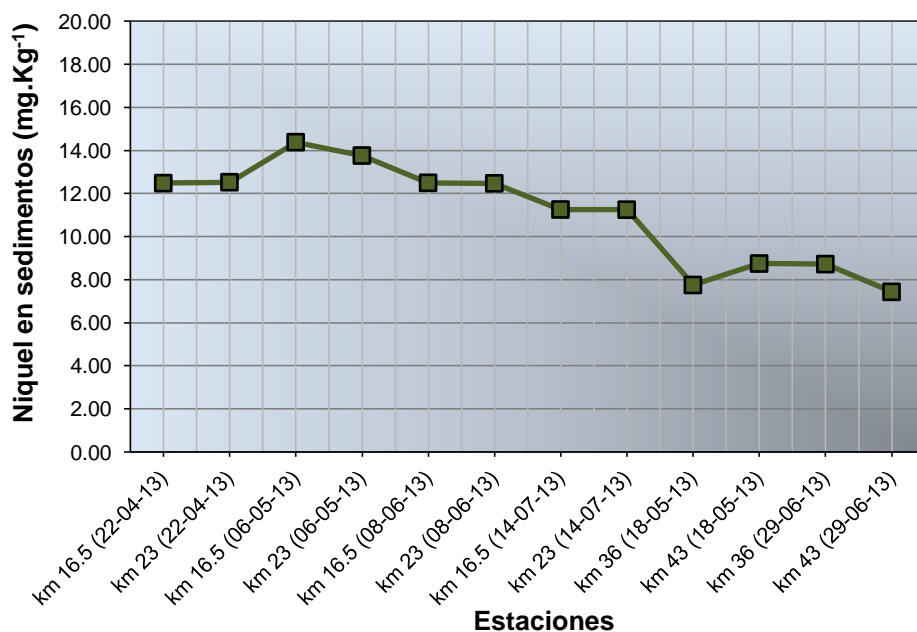


Gráfico 4.14. Contenido de níquel analizado en sedimentos de las estaciones km 16.5, 23, 36 y 43 vía Daule.

4.4. Resultados ecotoxicológicos en sedimentos del río Daule

Los resultados promedio del test de toxicidad son reportados en el Gráfico 4.15. en donde se representa gráficamente la toxicidad y el aumento o reducción de la materia orgánica. Adicionalmente, en esta sección también se evaluará la variación de los resultados de toxicidad frente a los físico-químicos tales como el contenido de pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados y metales pesados, con el fin de asociar el efecto de los contaminantes con el deterioro y supresión de los organismos empleados (bacteria *Vibrio Fischeri*).

El índice de mortalidad de la bacteria *Vibrio Fischeri*, expresado en porcentaje de inhibición del crecimiento (% inh), a un tiempo de cero minutos y en el mes de mayo de 2013, la estación correspondiente al km 43 vía a Daule presenta un importante decrecimiento de la bacteria del 73.80%, esta tendencia también se puede observar en el km 16.5, la inhibición obtenida fue de 54.21%.

En relación a la toxicidad mostrada por las demás estaciones y en diferentes fechas, inicialmente se observa ($t = 0$ min), en el mes de abril un bajo porcentaje de inhibición en el caso de las estaciones correspondientes al km 16.5 y 23. En mayo, los valores de inhibición

medidos en los sedimentos del km 23 y 36 son de 27.62 y 20.34%. En junio de 2013, los sedimentos de fondo capturados aguas arriba y abajo del río Daule reportarán valores relativamente bajos, el rango de inhibición del crecimiento de la bacteria se encontró desde 7.89 a 46.26%. De forma similar, en julio, los organismos del bioensayo respondieron con una alta luminiscencia ante el contenido de los sedimentos de fondo de las estaciones ubicadas aguas abajo del río Daule.

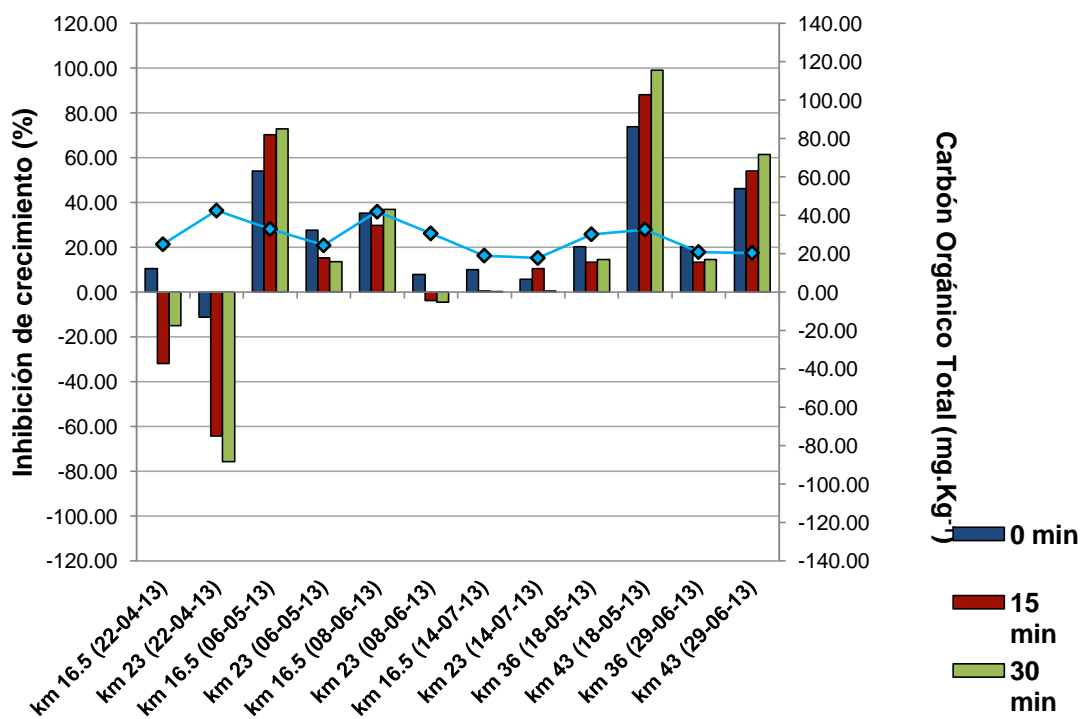


Gráfico 4.15. Ecotoxicidad aguda y materia orgánica en sedimentos.

El análisis de la variación ecotoxicológica indica en el mes de abril específicamente en el caso de la estación del km 16.5, como a los 15 minutos del bioensayo aumenta el desarrollo del organismo empleado, a los 30 minutos se observa que el porcentaje del parámetro en cuestión aumenta aproximadamente en un 50%. Por otro lado, en el km 23 vía a Daule, se reportan altos niveles de sobrevivencia de la bacteria vibrio fischeri, a los 30 minutos de exposición del organismo no se evidencia el decline de la luminiscencia. Al comparar ambas estaciones, en el mes de abril, se observa una mayor inhibición del crecimiento en el km 16.5 y no así en el km 23.

En el mes de mayo, los resultados del ensayo toxicológico a los 30 minutos de exposición de las bacterias a los contaminantes muestran un incremento progresivo de la inhibición, como máximo valor obtenido en las estaciones monitoreadas aguas abajo, en el km 16.5 y 23, fue de 73.01 y 13.54% respectivamente. Al comparar las mencionadas estaciones con aquellas monitoreadas aguas arriba, se puede indicar un mayor índice de toxicidad hallado alrededor del km 43, el valor máximo reportado fue de 99.18% Inh, los resultados encontrados en esta estación superan a los hallados en los demás sitios monitoreados.

Los resultados reportados a los 30 minutos del bioensayo en el mes de junio de 2013 presentaron una mayor luminiscencia en comparación con los valores hallados en el mes anterior. Puntualmente, el porcentaje de inhibición registrado en la estación 16.5 vía a Daule reporta un porcentaje de inhibición de -4.41. Por el contrario, en la estación del km 23 la inhibición del crecimiento es mayor, el valor obtenido a los 30 minutos del ensayo fue de 36.88%. Sin embargo, la mayor contaminación se observó en el km 43 vía a Daule, el valor registrado fue 61.54% Inh.

En el muestreo realizado en julio de 2013, el bioensayo de toxicidad reporto a los 30 minutos, valores de 0.14 y 0.50 para el km 16.5 y 23 vía a Daule respectivamente.

Estudios previos sostienen, que existe una relación entre el contenido de materia orgánica y la supervivencia del organismo empleado en el bioensayo. Esta afirmación es consistente con los resultados hallados, en el Grafico 4.15 se puede observar como a mayor proporción de materia orgánica se obtienen valores bajos de inhibición, y en contraste, con valores altos o relativamente altos el contenido de materia orgánica es menor. Como se ha citado con antelación, la ecotoxicidad trabaja en

función de diversos factores, los mismos que podrían agudizar la estabilidad del sistema acuático.

El Gráfico 4.16. representa la relación entre el contenido total de bifenilos policlorados (BPCs), pesticidas organoclorados (POCs) y la ecotoxicidad aguda evaluada en sedimentos del río Daule.

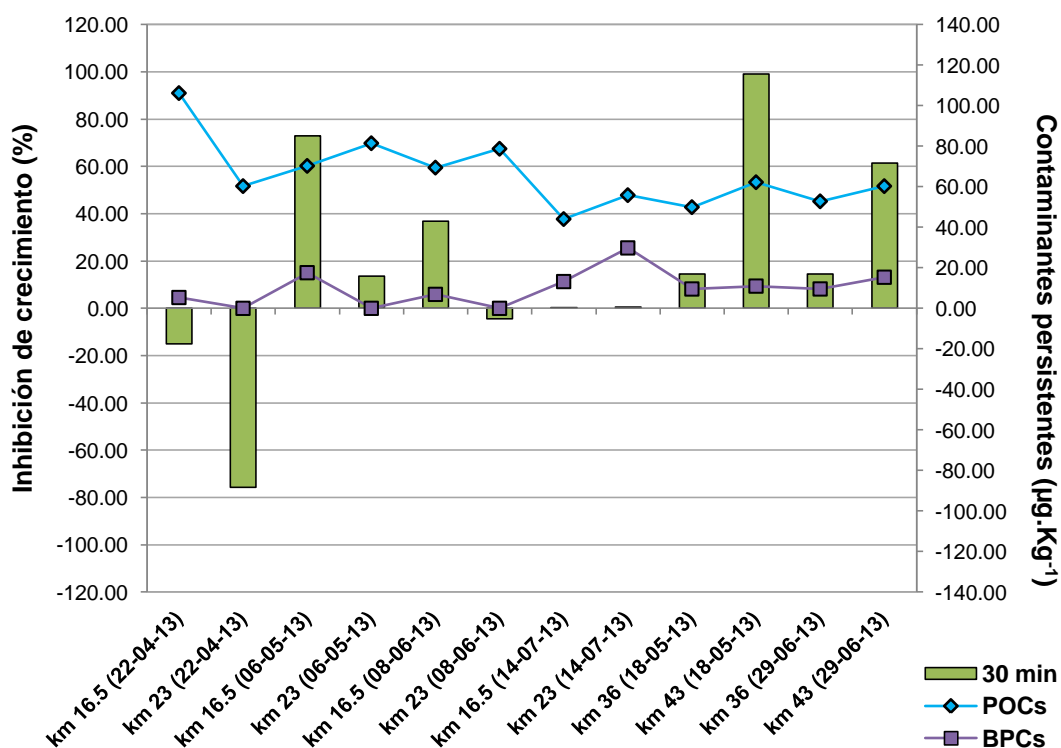


Gráfico 4.16. Ecotoxicidad e Influencia de POCs y BPCs en sedimentos del río Daule.

A través de los ensayos de ecotoxicidad ha sido posible determinar el nivel en que los contaminantes afectan a los organismos que habitan un sistema acuático, no obstante, y según este estudio muchos de estos contaminantes pueden estar presentes en los sedimentos o en la columna de agua sin elevar el índice de mortalidad de dichos organismos. Tal es el caso observado en el mes de abril de 2013, a pesar de registrar valores altos de POCs, el porcentaje de inhibición no fue significativo en las estaciones localizadas aguas abajo del río Daule.

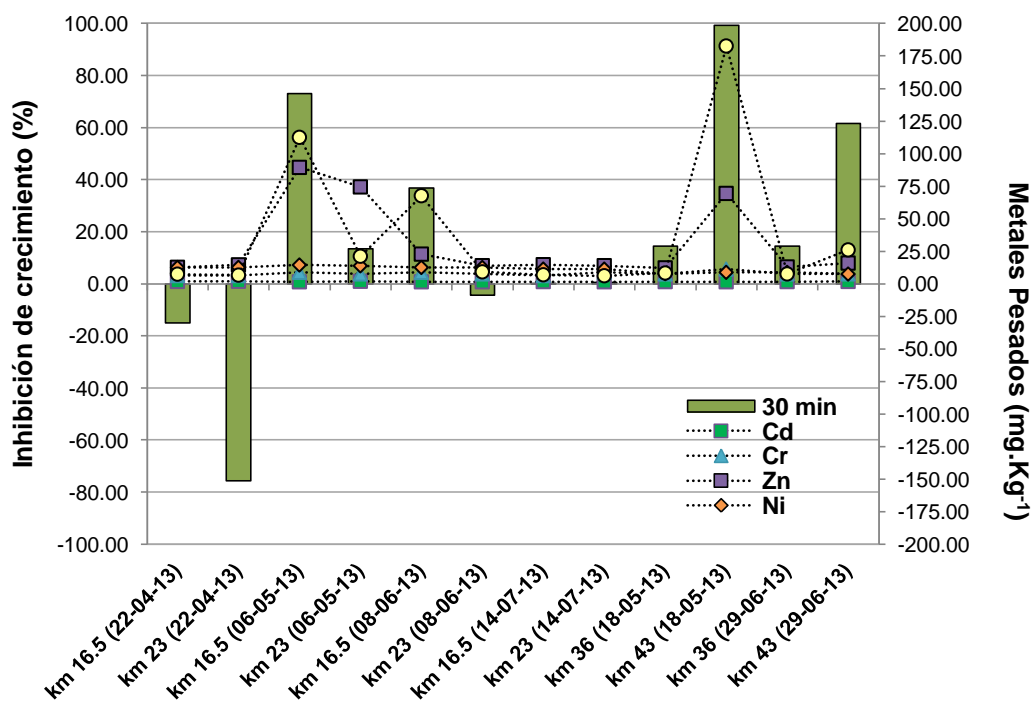


Gráfico 4.17. Ecotoxicidad y metales pesados en sedimentos del río Daule.

Por otra parte, los valores más altos en el decrecimiento de las bacterias se encontraron en las estaciones del km 16.5 y 43 vía a Daule, este aumento en la inhibición del crecimiento probablemente se debe no solo a la elevada concentración de POCs, a su vez esta problemática puede ser provocada por la abundancia de metales pesados adsorbidos en los sedimentos de fondo. En el Grafico 4.17. se ilustra como disminuye la supervivencia de la bacteria ensayada conforme aumenta la concentración de cobre. Una posible fuente de contaminación por cobre puede deberse a la presencia de industrias metalúrgicas asentadas en las riberas del río Daule.

CAPITULO 5.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones

Mediante la determinación de ensayos ecotoxicológicos y físico-químicos ha sido posible valorar la calidad ambiental de los sedimentos superficiales del río Daule y por consiguiente estimar el estado en el que se encuentra este sistema acuático y los organismos que lo habitan. Los resultados encontrados en cuatro sitios específicos muestreados a lo largo de 30 km en el Daule han mostrado una gran variabilidad, debiéndose fundamentalmente a factores inducidos por el hombre. Entre las actividades llevadas a cabo en los márgenes del río se destacan las industriales, pesqueras, plantaciones y cultivo de banano y arroz, instalaciones agropecuarias y servicios de lubricadora. Al ser el río Daule ampliamente utilizado como fuente de captación de desechos residuales no tratados, se reduce la capacidad del proceso de dilución de contaminantes y aumenta la adsorción de los poluentes en sedimentos y en material sólido en suspensión. Por ello, se resalta la importancia del análisis de los sedimentos de fondo de los sistemas acuáticos.

Los parámetros medidos en agua y en el sitio de muestreo son el potencial de hidrógeno (pH) y el contenido de oxígeno disuelto (OD), estos fueron valorados en relación al Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Medio Ambiente (TULSMA). En cuanto al pH, no se observó valor alguno que sobrepase el límite establecido, mientras que, en todas las estaciones y en diferentes fechas el OD se presentó en bajas concentraciones, esto no fue favorecedor, debido a que se requiere valores de OD mayores a 6 mg.L^{-1} para la supervivencia de los organismos acuáticos.

Respecto a los resultados registrados en sedimentos de fondo estos fueron comparados con el nivel de efecto umbral de la guía de calidad de sedimentos en agua dulce en Canadá (GCSC), los niveles guía interinos del ministerio ambiental de Ontario (GIMAO) y la guía de sedimentos del Consejo de conservación ambiental de Australia y Nueva Zelanda (CCAANZ) [Burton G.]. En el caso de los resultados de pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados, estos fueron comparados con los valores límites referenciales establecidos en la GCSC y CCAANZ, mientras que metales pesados fueron comparados con las tres guías indicadas anteriormente.

El estudio de pesticidas organoclorados reveló una máxima concentración en los sedimentos de fondo muestreados en la estación km 16.5, mientras que en las estaciones ubicadas aguas arriba se reportó un nivel bajo del total de pesticidas organoclorados. Los compuestos presentes en mayor abundancia son alfa endosulfan, metoxicloro, heptacloro y 4,4' DDT. Entre los compuestos que sobrepasan los límites establecidos por las directrices ambientales GCSC y CCAANZ, son el lindano, endrin y DDT total, los últimos citados fueron encontrados en mayor proporción en las estaciones situadas aguas arriba del río Daule, en el caso exclusivo del análisis de resultados de heptacloro epoxi se observó que estos sobrepasan los valores límites referenciales de la guía ambiental Canadiense (GCSC).

De cuatro congéneres de BPCs que se buscaba determinar solo se detectó uno, que terminó correspondiendo al total de BPC hallado en cada estación. El contenido total de bifenilos policlorados en todas las estaciones se encuentra por debajo del límite máximo establecido por las guías GCSC y CCAANZ, el valor promedio más alto de BPC se presentó en sedimentos capturados aguas abajo del río Daule, sin embargo, en relación al valor límite este no fue significativo.

Los resultados obtenidos en relación al porcentaje de materia orgánica dan a notar que el parámetro en cuestión se presenta en mayor proporción en las estaciones monitoreadas aguas abajo del río Daule, esto es consistente con los valores de pesticidas organoclorados totales encontrados.

En relación a los resultados de metales pesados en sedimentos de fondo se notó un amplio rango de variación, esto puede deberse a la distribución no uniforme del material mineral, o, ya sea por arrastre de suelos de fondo ejercido por la corriente, la composición del sedimento podría ser mixta (arenoso, arcilloso o limoso). No obstante, el aumento de la concentración de metales pesados se ve influenciada por el mencionado y otros factores tales como el cambio en las condiciones ambientales del medio acuático (pH, OD). Por otra parte, el metal pesado que sobrepasa de forma estacional y temporal el nivel de efecto umbral establecido por la guía ambiental de Canadá, los niveles guías interinos del Ministerio del Ambiente de Ontario y el Consejo de Conservación Ambiental de Australia y Nueva Zelanda, es el cadmio. Por otro lado, la concentración promedio general de cobre se encontró por encima de los límites establecidos por las guías GCSC, CCAANNZ y GIMAO particularmente en las estaciones muestreadas aguas arriba del

río Daule, sin embargo el valor promedio de Cu registrado en las estaciones aguas abajo sobrepasa el VLR establecido por la GIMAO. Mientras que los metales presentes y encontrados por debajo del máximo valor referencial establecido en las guías GCSC, CCAANZ y GIMAO fueron cromo, cinc y níquel. El único metal que se encontró por debajo del límite de detección fue el plomo.

La respuesta del bioensayo de ecotoxicidad realizado en sedimentos del río Daule mostró que en presencia de ciertos poluentes los organismos pueden sobrevivir. Sin embargo con altas concentraciones de contaminantes se notó como la inhibición del crecimiento aumenta, específicamente este resultado se observó al involucrarse elevados contenidos de cobre.

5.2. Recomendaciones

El estudio que se ha desarrollado serviría como base útil en futuras investigaciones de modo que pueda ser ampliado, expresado de otra forma, se podría incrementar el número de estaciones a investigar y las determinaciones analíticas.

El proceso de dragado es utilizado asiduamente en diversas actividades entre las cuales se encuentra la limpieza de sedimentos en cursos de agua, sin embargo su desarrollo puede provocar la removilización de los contaminantes adsorbidos por el sedimento hacia la columna de agua, por ello, este procedimiento no es 100% recomendable.

Al término o durante los cambios de estación climático, se recomienda continuar con las determinaciones de los niveles de polución en los sitios monitoreados en este estudio.

El periodo de muestreo estimado prudente es de 15 días, de esta forma el cambio en las condiciones ambientales no es significativo.

En relación al ensayo de toxicidad se sugiere un tiempo máximo de medición de 30 minutos, posterior a este periodo, el organismo bioluminiscente responde con valores inconsistentes.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Arias V. *Los caudales ecológicos en el Ecuador: análisis institucional y legal*. Ecuador, CEDA, 2012.
- [2]. R. Auquilla, Y. Astorga, F. Jiménez. *Influencia del uso del suelo en la calidad del agua en la subcuenca del río Jabonal*. Costa Rica, 2005.
- [3]. INEC Disposición final de residuos [en línea] <<http://www.ecuadorencifras.com/cifrasinec/disposicionResiduos.html#app=4075&2441-selectedIndex=0>>.
- [4]. INEC. Censo de población [en línea] <http://www.inec.gob.ec/cpv/?TB_iframe=true&height=450&width=800'%20rel=slbox>.
- [5]. WG. Rodríguez. *Cobertura y reglamentos de los servicios básicos que ofrece la ciudad de Guayaquil*. 2002.
- [6]. Ministerio del Ambiente. Programa Nacional para la gestión integral de desechos sólidos [en línea] <<http://www.ambiente.gob.ec/programa-pngids-ecuador/>>.

- [7]. J. Bucaram. *La paradoja de la cuenca del río Guayas*. Edición 101, 2009.
- [8]. IGM. *Atlas Geográfico Nacional del Ecuador*. Ecuador, INEC, 2010.
- [9]. Soledispa B. *Los Estudio de los sedimentos del sector donde convergen los ríos Daule y Babahoyo, y las posibles causas que están formando un nuevo islote en ese sector*. Ecuador, Acta oceanográfica del Pacífico, 2002.
- [10]. Jiménez A. *Magíster en manejo integral de laboratorios de desarrollo*. Ecuador, 2013.
- [11]. Consorcio Hidroenergético del Litoral. *Estudio de Impacto ambiental Definitivo proyecto Hidroeléctrico Baba*. Efficacitas (6010), 2006.
- [12]. E. Abarca, L. Arboleda, C. Yáñez. *Proyecto para la apertura de líneas de crédito que dinamicen la puesta en producción en áreas bajo regadío en el proyecto de Traslase de Aguas del Río Daule a la Península de Santa Elena*. 2001.
- [13]. L. Rosero. *La contaminación del agua: del estero al océano*. 2012.

- [14]. Auquilla R., Astorga Y., Jiménez F. *Influencia del uso del suelo en la calidad del agua en la subcuenca del río Jabonal*. Costa Rica, 2005.
- [15]. J. Weinberg. *Guía para la ONG sobre los contaminantes orgánicos persistentes*. 2009.
- [16]. L.Carrera. *Desarrollo y problemática ambiental del área del Golfo de Guayaquil*. Comisión Asesora Ambiental, 2001.
- [17]. Ministerio de Educación y Ciencia. *Agua*. Ecuador 2006.
- [18]. H. Rivera, J. Chira, K. Zambrano, P. Petersen. *Dispersión secundaria de los metales pesados en sedimentos de los ríos Chillón, Rímac y Lurín*. Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG, Vol. 10, 2007.
- [19]. The Handbook of Environmental Chemistry. *Persistent Organic Pollutant*. Springer, Vol. 3, 2003.
- [20]. Weinberg J. *Guía para las ONG sobre los contaminantes persistentes*. México, IPEN.
- [21]. Torres T., Cortinas de Nava C., Gutiérrez V. *Diagnostico nacional*

- sobre la situación de los contaminantes orgánicos persistentes en México*. México, Secretaría de Medio Ambientes y Recursos Naturales, 2009.
- [22]. Ebru M., Bogdana K. *The fate of persistent organic pollutant*. Springer, 2007.
- [23]. Fernández R. *Principales obligaciones medioambientales para la pequeña y mediana empresa*. España, Editorial Club Universitario, 2006.
- [24]. Calva L., Torres M. *Plaguicidas organoclorados*. Departamento de Hidrobiología
- [25]. Chang S., Doong R. *Concentration and fate of persistent organochlorine pesticides in estuarine sediments using headspace solid-phase microextraction*. Taiwan, Pergamon, 1869-1878, 2006.
- [26]. Hu Y., Qi S., Zhang J., Tan L., Zhang J., Wang Y., Yuan D. *Assesment of organochlorine pesticides contamination in underground rivers in Chongqing*. Southwest China, ElSevier, 47-55, 2011.

- [27]. Kuranchie H., Manukure S., Naa-Dedei L., Blankson S., Osei A., Fosu P. *Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin*. Ghana, Elsevier, 286-292, 2012.
- [28]. Vagi M., Petsa A., Kostopoulou, Karamanoli M., Lekka T. *Determination of organochlorine pesticides in marine sediments samples using ultrasonic solvent extraction followed by GC/ECD*. Elsevier, 146-156, 2007.
- [29]. Doong R., Sun Y., Liao P., Peng CH., Wu S. *Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan*. PERGAMON, 237-246, 2002.
- [30]. Doong R., Peng Ch., Sun Y., Liao P. *Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary*. Taiwan, Pergamon, 246-253, 2002.
- [31]. Sun J., Feng J., Liu Q., Li Q. *Distribution and sources of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from upper reach of Huaihe River*. East China, Elsevier, 141-146, 2010.

- [32]. Sun J., Feng J., Liu Q., Li Q. *Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River*. East China, Elsevier, 68-75, 2006.
- [33]. Burton G. *Sediment quality criteria in use around the world*. The Japanese Society of Limnology, Vol. 3, 65-75, 2002.
- [34]. Ministerio del Ambiente. *Texto Unificado de legislación Secundaria: Libro VI, Anexo 1*. Ecuador, 2003.
- [35]. Trujillo O. *Análisis de Pesticidas por Cromatografía de Gas*. Colombia, Centro de publicaciones Universidad Nacional de Colombia, 2006
- [36]. Manahan S. *Introducción a la química ambiental*. Barcelona, Editorial REVERTÉ, 2007.
- [37]. Mohammeda A., Peterman P., Echols K., Feltz K., Tegerdine G., Manoo A., Maraj D., Agard J., Orazio C. *Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in harbor sediments from Sea Lots, Port-of-Spain*. Trinidad and Tobago, Elsevier, 1324-1332, 2011.

- [38]. Jiménez B. *La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología*. México, Editorial Limusa, 2001.
- [39]. Venkatesan M., Leon R., Van Geen A., Luoma S. *Chlorinated hydrocarbon pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment cores from San Francisco Bay*. Los Angeles, Elsevier, 85-97, 1999.
- [40]. Zhang L., Shi S., Dong L., Zhang T., Zhou L., Huang Y. *Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the surface water of the Yangtze River Delta*. China, Elsevier, 399-405, 2011.
- [41]. Yang H., Zhuo S., Xue B., Zhang Ch., Liu W. *Distribution, historical trends and inventories of polychlorinated biphenyls in sediments from Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea*. China, Elsevier, 20-26, 2012.
- [42]. Duan X., Li Y., Li X., LI M., Zhang D. *Distributions and sources of polychlorinated biphenyls in the coastal East China Sea Sediments*. China, Elsevier, 894-903, 2013.
- [43]. Marvin C., Alaei M., Painter S., Charlton M., Kauss P., Kolic T., MacPherson K., Takeuchi D., Reiner E. *Persistent organic*

pollutants in Detroit River suspended sediments: polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes. Canada, PERGAMON, 111-120, 2002.

- [44]. Zhou W., Anistecu G., Tavlarides L.L. *Polychlorinated biphenyl (PCB) partition equilibrium between St. Lawrence River sediments and supercritical fluids.* USA, Elsevier, 31-42, 2004.
- [45]. Booji K., Meer J., Kwast D., de Boer J. *Sorption of polychlorinated biphenyls by North Sea sediments.* Elsevier, 49-66, 1997.
- [46]. Yang H., Xue B., Jin L., Shanshan Z., Liu W. *Polychlorinated biphenyls in surface sediments of Yueqing Bay, Xiangshan Bay, and Sanmen Bay in East China Sea.* China, Elsevier, 137-143, 2011.
- [47]. Chabukdhara M., Nema A. *Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach.* ELSEVIER, 945-953, 2012.
- [48]. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. *La medición de sedimentos en México.* México, 2005.

- [49]. Zhang C., Qiao Q., Piper J., Huang B. *Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods*. Elsevier, 3057-3070, 2011.
- [50]. Doong R., Lee S., Lee Ch., Sun Y., Wu S. *Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan*, Elsevier, 846-857, 2008.
- [51]. Varol M. *Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques using pollution indices and multivariate statistical techniques*. Elsevier, 355-364, 2011.
- [52]. De Jonge M., Teuchies J., Meire P., Blust R., Bervoets L. *The impact of increased oxygen conditions on metalcontaminated sediments part I: Effects on redox status, sediment geochemistry and metal bioavailability*. Elsevier, 2205-2214, 2012.
- [53]. Fonfría R., Rivas J. *Ingeniera ambiental: Contaminación y tratamientos*. MARCOMBO S.A, 1989.

- [54]. Baird C. *Química Ambiental*. Editorial Reverté S.A, 2001.
- [55]. Pinzón L. *Interacción de los metales pesados entre el sedimento y la columna de agua*. Investigación y desarrollo social, 1998.
- [56]. Baena L. *Informe de evaluación de metales pesados en los sedimentos del canal navarro (canal interceptor sur)*. CVC, 2005.
- [57]. Olivares S., de la Rosa D., Lima L., Graham D., Do Alessandro K., Borroto J., Martinez F., Sanchez N. *Assessment of heavy metal levels in Almenares River sediments-Hava City*. Cuba, Elsevier, 3945-3953, 2005.
- [58]. Dyer F., Thoms M., Olley j. *The structure, function and management implication of fluvial sedimentary systems*. Springer, 2006.
- [59]. Gabaldón V. *Sedimentación fluvial*. España, Ediciones I.G.M.E, 1984.
- [60]. Montoya J. *Estimación de la carga de sedimentos en Corrientes de Antioquia*. Universidad de Medellin, 2004.
- [61]. Val R. *La medición de sedimentos en México*. Univ. J. Autónoma

de Tabasco, México, 2005.

- [62]. Kronvang B., Faganeli J., Ogrinc. *The interactions between sediments and water*. Springer, 2006.
- [63]. Martin J. *Ingeniería de ríos*. Ediciones UPC, segunda edición, 2009.
- [64]. Villareal H. *Hidráulica de sedimentos*. Mexico, 2012.
- [65]. Rivera F., Gutiérrez A., Val R., Mejia R., Sánchez P., Mijares J., Díaz L. *La medición de sedimentos en México*. México, Editorial UNESCO, 2005.
- [66]. Organización meteorológica mundial. *Guía de prácticas hidrológicas*. Quinta Edición, 1994.
- [67]. Martin J. *Ingeniería Fluvial*. Ediciones UPC, segunda edición, 2003.
- [68]. Corporación regional del valle del cauca. *Transporte de sedimentos de fondo en el río Cauca*. Ediciones CVC.
- [69]. GAO J., LI J., WANG H., BAI F., CHENG Y., CHENG Y., WANG Y. Rapid changes of sediment dynamic processes in Yalu River Estuary under anthropogenic impacts. Elsevier, 37-49, 2012.

- [70]. Rodríguez R. *Estudio de la contaminación por metales pesados de la Cuenca del Llobregat*. España, Universidad Politécnica de Catalunya, 2011.
- [71]. Langston W., Pope N., Jonas P., Mikitic C., Field M., Dowell B., Shillabeer N., Swarbrick R., Brown A. *Contaminants in fine sediments and their consequences for biota of the Severn Estuary*. Elsevier, 68-82, 2010.
- [72]. Weiner R., Matthews. *Environmental Engineering*. Elsevier, fourth edition, 2003.
- [73]. International Association of Hydrological. *The structure, function and management implications of fluvial sedimentary systems*. 2002.
- [74]. Grabowski R., Droppo I., Wharton G. *Erodibility of cohesive sediment: the importance of sediment properties*. Elsevier, 101-120, 2011.
- [75]. Chen Ch., Zheng B., Jiang X., Zhao Z., Zhan Y., Yi F., Ren J. *Spatial distribution and pollution assessment of mercury in sediments of lake Taihu*. China, Journal of Environmental Sciences,

316-325, 2013.

- [76]. Tessier E., Garnier C., Mullot J., Lenoble V., Arnaud M., Raynaud M., Mounier S. *Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay*. Francia, Elsevier, 2075-2086, 2011.
- [77]. Musstjab S., Eqani A., Malik R., Cincinelli A., Zhang G., Mohammad A., Qadir A., Rashid A., Bokhari H., Jones K., Katsoyiannis A. *Uptake of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) by river water fish: The case of River Chenab*. Elsevier, 83-91, 2013.
- [78]. Feng H., Cochran K., Lwiza H., Brownawell J., Hirschberg D. *Distribution of heavy metal and PCB contaminants in the sediments of an urban estuary: The Hudson River*. Elsevier, 69-68, 1998.
- [79]. Yang Z., Wang Y., Shen Z., Niu J., Zhenwu T. *Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan*. China, Elsevier, 1186-1194, 2009.
- [80]. Singh K., Mohan D., Singh V., Malik A. *Studies on distribution and*

fractionation of heavy metals in Gomti river sediments a tributary of the Ganges. India, Elsevier, 14-27, 2005.

- [81]. Witke P., Wellnitz J., Helm D., Kube P., Lepom P., Litheraty P. *Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube. PERGAMON, 633-642, 2003.*
- [82]. Ouyang Y., Higman J., Thompson J., O'Toole T., Campbell D. *Characterization and spatial distribution of heavy metals in sediment from Cedar and Ortega rivers subbasin. Elsevier, 19-35, 2002.*
- [83]. Huang K., Lin S. *Consequences and implication of heavy metal spatial variations in sediments of the Keelung River drainage basin. Taiwan, PERGAMON, 1113-1121, 2003.*
- [84]. Oliveri E., Sprovieri M., Manta D., Giaramita L., Lacono V., Lirer F., Rumolo P., Sabatino N., Tranchida G., Vallefucio M., Yakimov M., Salvatore M. *Sediment geochemistry of the Thetis hypersaline anoxic basin (Eastern Mediterranean Sea). Elsevier, 72-85, 2013.*
- [85]. Szava R. *Grain-size normalization as a tool to assess contamination in marine sediments: Is the <63 μm fraction fine*

enough?. Elsevier, 629-632, 2008.

- [86]. Zahra A., Zaffar M., Malik R., Ahmed Z. *Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah- Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir*. Pakistan, Elsevier, 925-933, 2014.
- [87]. Lin J., Chen S. *The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments*. PERGAMON, 345-352, 1998.
- [88]. Ramírez. *Ecología: métodos de muestreo y análisis de poblaciones y comunidades*. Pontificia Universidad Javeriana, 2006
- [89]. Lanza G. *Organismos indicadores de la calidad del agua y de la contaminación*. Plaza y Valdes, 2000.
- [90]. Solano A. *Mobilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc*. Universidad de Murcia, 2005.
- [91]. Musstjab S., Eqani A., Malik R., Cincinelli A., Zhang G., Mohammad A., Qadir A., Rashid A., Bokhari H., Jones K., Katsoyiannis A.

- Uptake of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) by river water fish: The case of river Chenab.* Elsevier, 83-91, 2013.
- [92]. Miguez D., Seone L., Carrara M., Carnikian A., Keel K., Aizpún A., Bouvier M., CARtmell E. *Evaluación ecotoxicológica de sedimentos en una zona del río Uruguay, con puntos finales indicadores de toxicidad aguda, subletal, crónica, reproductiva y teratogénica.* Tecnológico de Uruguay, 2010.
- [93]. Ramos R., Bastidas C., García E., *Toxicity assays of marine sediments from western Venezuela.* Ciencias Marinas, 119-127, 2012
- [94]. Rodriguez C. *Evaluación ecotoxicológica de la contaminación de sedimentos del río Tajo y afluentes.* 2007.
- [95]. McCauley D., DeGraeve G., Linton T. *Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs.* Elsevier, S133-S144, 2000.
- [96]. Hansen R., Courtuis L., Espinosa L. *Acute toxicity bioassays: examination of freshwater fish species.* State Water

Resources Control Board, 1979.

- [97]. Gutierrez J., De Cerain A. *Fundamentos de ciencia tóxicologica*. Díaz de Santos S.A., 2001.
- [98]. Peluso M. *Evaluación de efectos biológicos y biodisponibilidad de contaminantes en sedimentos del Rio de la Plata y afluentes*. 2011.
- [99]. Tsakovski S., Kudlak B., Simeonov V., Wolska L., Namiesnik J. *Ecotoxicity and chemical sediment data classification by the use of self-organising maps*. Elsevier, 142-152, 2009.
- [100]. Ocampo W., Sierra J., Ferré N., Schuhmacher M., Domingo J. *Estimating the environmental impact of micro-pollutants in the low Ebro River (Spain): An approach based on screening toxicity with *Vibrio fischeri**. Elsevier, 715-721, 2008.
- [101]. Wright D., Velbourne P. *Environmental Toxicology*. Cambridge Environmental Chemistry Series, Vol 11, 2002.
- [102]. Cordes E. *The Tao of Chemistry and life: A Scientific Journey*. Vol. 2, 2008
- [103]. Mayes M., Barron M. *Aquatic Toxicology and Risk Assessment*.

Mayes/Barron, Vol. 40, 1991.

- [104]. Buikema A., Buikema J. *Aquatic Invertebrate Bioassays*. American Society for Testing and Materials, 1980.
- [105]. Ramirez P., Mendoza A. *Ensayos toxicologicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo*. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales, Vol. 1, 2008.
- [106]. Ocampo W., Sierra J., Ferré N., Schuhmacher M., Domingo J. *Estimating the environmental impact of micro-pollutants in the low Ebro River (Spain): An approach based on screening toxicity with Vibrio fischeri*. Elsevier, 715-721, 2008.
- [107]. Díaz M., Bustos M., Espinosa A. *Pruebas de toxicidad acuática: fundamentos y métodos*. Universidad Nacional de Colombia, Vol 1, 2004.
- [108]. Ocampo W., Sierra J., Ferré N., Schuhmacher M., Domingo J. *Estimating the environmental impact of micro-pollutants in the low Ebro River (Spain): An approach based on screening toxicity with Vibrio fischeri*. Elsevier, 715-721, 2008.

- [109]. Husa E. *Identification and characterization of Vibrio Fischeri response regulators, and discovery of new symbiotic determinants*. Loyola University Chicago, 2008
- [110]. Campisi T., Abbondanzi F., Casado-Martínez C., DelValls T., Guerra R., Lacondini A. *Effect of sediment turbidity and color on light output measurement for Microtox[®] Basic Solid-Phase Test*. Elsevier, 9-15, 2005.
- [111]. Brovko L. *Bioluminescence for food and environmental microbiological safety*. SPIE, 2007.
- [112]. Frohner K., Backhaus T., Grimme L. *Bioassays with Vibrio fischeri for the assessment of delayed toxicity*. Pergamon, 821-828, 2000.
- [113]. Rodríguez B. *Movilidad, biodisponibilidad y degradación inducida de isómeros de hexaclorociclohexano (HCH) en suelos contaminados*. Universidad de Santiago de Compostela.
- [114]. Tessier E., Garnier C., Mullot J., Lenoble V., Arnaud M., Raunaud M., Mounier S. *Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France)*.

Elsevier, 2075-2086, 2011.

- [115]. Mwevura H., Othman O., Mhehe G. *Organochlorine pesticide residues in sediments and biota from the coastal area of Dar es Salaam city*. Tanzania, PERGAMON, 262-267, 2002.
- [116]. Niencheski L., Moore W., Windom H. *History of human activity in coastal southern Brazil from sediment*. Elsevier, 2013.
- [117]. Heyden C.J., New M.G. *Sediment chemistry: a history of mine contaminant remediation and an assessment of processes and pollution potential*. Elsevier, 35-57, 2004.
- [118]. Wang L., Jia H., Liu X., Sun Y., Yang M., Hong W., Qi H., Li Y. *Historical contamination and ecological risk of organochlorine pesticides in sediment core in northeastern Chinese river*. Elsevier, 112-120, 2013.
- [119]. Vafeiadi M., Vrijheid M., Fthenou E., Chalkiadaki G., Rantakokko P., Kiviranta H., Kyrtopoulos S., Chatzi L., Kogevinas M. *Persistent organic pollutant exposure during pregnancy, maternal gestational weight gain, and birth outcomes in the mother-child cohort in Crete, Greece (RHEA study)*. Elsevier, 116-123, 2014.

- [120]. Woitke P., Wellmütz J., Helm D., Kube P., Leporn P., Litheraty P. *Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube*. PERGAMON, 633-642, 2003.
- [121]. Yi Y., Yang Z., Zhang S. *Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin*. Elsevier, 2575-2585, 2011.
- [122]. Rodríguez R. *Aportaciones al conocimiento al estado medioambiental de hidrosistemas de interés internacional situados en Castilla.-La Mancha*. Universidad de Castilla La Mancha, 2000.
- [123]. Doong R., Peng C., Sun Y., Liao P. *Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary*. Taiwan, Pergamon , 246-253, 2002.
- [124]. Wang L., Jia H., Liu X., Sun Y., Yang M., Hong W., Hong Q., Li Y. *Historical contamination and ecological risk of organochlorine pesticides in sediment core in northeastern Chinese river*. China, Elsevier, 112-120, 2013.

- [125]. Zhou R., Zhu L., Yang K., Chen Y. *Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River*. China, Elsevier, 68-75, 2006.
- [126]. Kuranchie H., Manukure S. Maud L., Blankson S., Osei A., Fosu P. *Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin*. Ghana, Elsevier, 286-292, 2012
- [127]. Zhong G., Tang J., Zhao Z., Pan X., Chen Y., Li J., Zhang G. *organochlorine pesticides in sediments of Laizhou Bay and its adjacent rivers*. China, Elsevier, 2543-2547, 2011.
- [128]. MAGAP, Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro. *Listado de plaguicidas prohibidos en Ecuador*.
- [129]. Darko G., Akoto O., Opong C. *Persistent organochlorine pesticide residues in fish, sediments and water from Lake Bosomtwi*. Elsevier, 21-24, 2008.