

EVALUACION DE LOS NIVELES Y DISTRIBUCION ESPACIAL DE
METALES PESADOS EN ZONAS DE PLAYAS TURISTICAS DE LA
GUAJIRA

ORFELINA BARROS BARRIOS

Ingeniero del Medio Ambiente

SISTEMA DE UNIVERSIDADES ESTATALES DEL CARIBE - SUE CARIBE



UNIVERSIDAD DE LA GUAJIRA
MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES
RIOHACHA – LA GUAJIRA

2017



EVALUACIÓN DE LOS NIVELES Y DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE METALES PESADOS EN ZONAS DE PLAYAS TURÍSTICAS DE LA GUAJIRA

Proyecto presentado como requisito para optar el título de Magister en Ciencias Ambientales

ORFELINA BARROS BARRIOS
Ingeniero del Medio Ambiente

Director
JOSE LUIS MARRUGO NEGRETE
Dr. Ciencias Químicas

Codirector
CARLOS DORIA ARGUMEDO
MSc. Química

SISTEMAS DE UNIVERSIDADES ESTATALES DEL CARIBE - SUE CARIBE



UNIVERSIDAD DE LA GUAJIRA
MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES
RIOHACHA – LA GUAJIRA
2017



Nota De Aceptación

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Riohacha, Diciembre 13 de 2016

Dedicatoria

Este logro lo dedico especialmente a mi esposo que creyó en mí,
me impulsó, me acompañó y apoyó en todo momento y a mis hijos
que me regalaron del tiempo que debía dedicarles para que yo
cumpliera este sueño.

Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo de grado ha significado el gran esfuerzo de todo un equipo de personas que me apoyaron en todo el proceso para que lograra uno de los requisitos indispensables, a fin de obtener el título de Magister en Ciencias Ambientales. En este sentido es importante reconocer la colaboración de mi director de tesis Dr. Jorge Luis Marrugo Negrete, quien no tuvo reparo en permitir y acompañar este proyecto. De mi codirector Carlos Doria Argumedo, quien fue mi apoyo presencial en todo el proceso. La Dra. Martha Ligia Castellanos, la primera directora del programa de Maestría en Ciencias Ambientales, de quien recibí mucho apoyo y asesoría. También quiero agradecer muy especialmente al ingeniero Edesnel Freyle funcionario del Instituto de Estudios Ambientales y Aprovechamiento de Agua-INESAG de la Universidad de la Guajira, los estudiantes del programa de Biología Martín Erazo y Andrés Redondo; y Saudith Burgos, Iván David y Anuar García del laboratorio de Toxicología y Calidad Ambiental de La Universidad de Córdoba; definitivamente sin este apoyo no hubiese podido hacer lo concerniente al monitoreo en campo y la realización de pruebas analíticas; componentes metodológicos fundamentales en el desarrollo de este proyecto. De igual manera quiero agradecer a mis evaluadores Martha Lucia Pinzón Bedoya y José Joaquín Pinedo Hernández, quienes tuvieron mucha paciencia en este proceso de aprendizaje. Agradecer del mismo modo a mis compañeros de estudio, Miriam, Rosario, Elin, Bielca y Harold, siempre estuvieron presente apoyándome moral y psicológicamente. También quiero reconocer el apoyo de la actual directora de la Maestría en Ciencias Ambientales MSc. Yoma Isabel Mendoza, quien ha estado atenta y colaborándome para que culmine con todo el proceso. Así mismo quiero agradecer a La Universidad de La Guajira quien me acogió y me apoyaron económicamente en esta investigación y al SUE-CARIBE, sus directivas y el conjunto de docentes quienes me formaron para asumir los retos de mi profesión con un alto grado de reconocimiento local y nacional.

Y por último, pero de mucha importancia a mi familia, en especial mis padres quienes siempre me han impulsado para que siga cualificándome.

Contenido

Resumen	1
Abstract	3
Introducción.....	5
Planteamiento Del Problema	7
Justificación	9
Marco Teórico.....	10
Antecedentes	10
Marco Conceptual.....	11
Biodisponibilidad de metales pesados en ambientes acuáticos.....	11
Importancia del análisis de los metales pesados en sistemas acuáticos.....	16
Contaminación de aguas superficiales por metales pesados.....	17
Toxicidad y bioacumulación de metales pesados en los sistemas acuáticos.....	18
Metales pesados.....	28
Objetivos.....	38
Objetivo General	38
Objetivos Específicos	38
Metodología.....	39
Área De Estudio. Ubicación Geográfica.....	39
Sitios De Muestreo	43
Tratamiento De Muestras.....	43
Análisis De Las Muestras	46

Tratamiento Estadístico De Los Datos	47
Análisis de la información.....	47
Cálculo De Indicadores.....	51
Índice de Enriquecimiento (IE)- Factor de Enriquecimiento (FE).....	51
Índice de geoacumulación (Igeo).....	52
Factor de Bioacumulación (BFC).....	53
Resultados Y Discusión.....	55
Aguas Marinas Y Sedimento.....	55
Variables fisicoquímicas.	55
Nutrientes.	59
Metales pesados.	64
Análisis Multivariado.....	80
Cálculo de índices	87
Peces	89
Concentración de metales en hígado y riñón.....	89
Factor de Bioacumulación (BFC).....	96
Conclusiones.....	97
Referencias Bibliográficas.....	99

Índice De Tablas

Tabla 1. Variables físicas y químicas importantes en la biodisponibilidad ecotoxicológica de una sustancia en los ambientes acuáticos.....	13
Tabla 2. Concentraciones de metales pesados en varios tipos de rocas (%g/g).	23
Tabla 3. Principales orígenes antropogénicos de los metales pesados objeto de estudio.	24
Tabla 4. Concentración de algunos metales en aguas residuales de industrias no metálicas.	25
Tabla 5. Proporciones de metales pesados en algunos pesticidas de mayor uso en la agricultura.	26
Tabla 6. Concentración de metales pesados (%g/g) en desechos de animales.....	27
Tabla 7. Condiciones de operación para el análisis de metales por espectrofotometría de absorción atómica.	47
Tabla 8. Métodos y referencias de los análisis físico-químicos en las muestras de agua marina, sedimento y peces.	48
Tabla 9. Valores Bn según media de referencia Bowen	53
Tabla 10. Clasificación del Índice de Geoacumulación (Igeo)	53
Tabla 11. Valores promedio de los parámetros físicos y químicos de las aguas marinas en las zonas de playas turísticas de La Guajira.	55
Tabla 12. Valores promedio de los parámetros químicos del sedimento en las zonas de playas turísticas de La Guajira.....	55
Tabla 13. Valores promedio de las concentraciones de los nutrientes ($\mu\text{g/L}$) en las aguas marinas de las zonas de playa turísticas de La Guajira.	59
Tabla 14. Valores promedio de las concentraciones de los nutrientes ($\mu\text{g/Kg}$) en el sedimento de las zonas de playas turísticas de La Guajira.	59

Tabla 15. Matriz de correlación entre las variables físicas, químicas y nutrientes de las aguas marinas de playas turísticas de La Guajira.	63
Tabla 16. Matriz de correlación entre las variables químicas y nutrientes del sedimento de playas turísticas de La Guajira.....	64
Tabla 17. Valores promedio de los niveles de metales pesados ($\mu\text{g/L}$) en las aguas marinas de las playas turísticas de La Guajira.....	65
Tabla 18. Valores promedio de los niveles de metales pesados ($\mu\text{g/Kg}$) en sedimento de las playas turísticas de La Guajira.....	65
Tabla 19. Correlaciones de los metales Agua-Sedimento.....	80
Tabla 20. Matriz de correlaciones entre metales y parámetros fisicoquímicos de los sedimentos.	81
Tabla 21. Componentes principales de los parámetros fisicoquímicos y los metales en los sedimentos superficiales de las playas turísticas de La Guajira.	84
Tabla 22. Factores de enriquecimiento para las concentraciones de especies metálicas obtenidas en sedimento de las playas turísticas de La Guajira.....	87
Tabla 23. Índice de geoacumulación para los diferentes elementos metálicos presentes en el sedimento de las playas turísticas de La Guajira.	88
Tabla 24. Concentraciones promedio (mg/Kg) de los metales pesados en hígado y riñón de peces (<i>Lutjanus campechanus</i>).....	89
Tabla 25. Contenido de metales pesados (Cd, Ni, Pb, Zn, Hg), registrados en peces dulceacuícolas y marinos de Colombia y otras regiones cercanas.	91
Tabla 26. Correlación de los metales Peces-Sedimento.....	94
Tabla 27. Matriz de correlación entre metales en los peces.	95
Tabla 28. Factores de Bioacumulación (BFC).	96

Índice De Figuras

Figura 1. Mapa de ubicación del departamento de La Guajira. Colombia.....	39
Figura 2. Estaciones de muestreo en la zona de estudio. Playas de La Guajira. (Fuente: Elaboración Propia).....	44
Figura 3. Variación de la concentración de oxígeno disuelto (mg/L) en aguas superficiales de las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	56
Figura 4. Variación del pH en aguas superficiales y sedimento de las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	57
Figura 5. Variación temporal de la salinidad (g/L) en aguas superficiales de las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	58
Figura 6. Variación de los niveles del nitrógeno inorgánico disuelto - NID ($\mu\text{g/L}$) en las aguas marinas de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración Propia).	60
Figura 7. Variación de los niveles del nitrógeno inorgánico disuelto- NID ($\mu\text{g/Kg}$) en el sedimento de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	61
Figura 8. Variación de las concentraciones de NH_4^+ en el agua marina y sedimentos de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	62
Figura 9. Matriz de factores rotados correspondiente a los parámetros químicos y nutrientes en aguas marinas en las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	63
Figura 10. Matriz de factores rotados correspondiente a los parámetros químicos y nutrientes en el sedimento de las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	64
Figura 11. Variación de las concentraciones de Cr en las aguas marinas ($\mu\text{g/L}$) y sedimento ($\mu\text{g/Kg}$) de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	67

Figura 12. Variación de la concentración de Pb ($\mu\text{g/L}$) en el agua superficial de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	68
Figura 13. Variación de las concentraciones de Cd en agua ($\mu\text{g/L}$) y sedimento ($\mu\text{g/Kg}$) en las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	69
Figura 14. Variación de las concentraciones de V en agua ($\mu\text{g/L}$) y sedimento ($\mu\text{g/Kg}$) en las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	71
Figura 15. Variación de las concentraciones de Zn en agua ($\mu\text{g/L}$) y sedimento ($\mu\text{g/Kg}$) en las zonas playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	72
Figura 16. Variación de las concentraciones de Ni en sedimento ($\mu\text{g/Kg}$) en las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	74
Figura 17. Variación de las concentraciones de Hg en sedimento ($\mu\text{g/kg}$) en las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	76
Figura 18. Variación de la concentración de los metales en sedimento en las épocas climáticas en los diferentes sitios de muestreo. (Fuente: Elaboración propia).	78
Figura 19. Correlaciones entre los metales y parámetros fisicoquímicos para los dos componentes principales del primer (F1) y segundo factor (F2) explicando el 80,82% de la varianza. (Fuente: Elaboración propia).	85
Figura 20. Dendograma de similitud que muestra la asociación entre los parámetros fisicoquímicos y los metales pesados en los sedimentos superficiales de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).	86

Resumen

Se determinaron los metales pesados (Cr, Cd, V, Zn, Pb, Ni, Hg, Cu) en agua superficial, sedimentos superficiales e hígado y riñón de peces de la especie *Lutjanus synagris*; de las zonas de playas turísticas de La Guajira para establecer los niveles de línea base y de contaminación. Las muestras se colectaron en doce estaciones de muestreo en periodo seco y lluvioso durante 2014-2015, fueron secadas y digeridas en solución ácida (una mezcla de ácidos HNO₃, HCl y HClO₄) y analizado el contenido de metales pesados por medio la técnica de espectrofotometría de Absorción Atómica usando el equipo ICE 3000 Thermo Electron Corporation. En el sedimento, las concentraciones medias de metales oscilaron así: Pb (54,61-123,94 µg/Kg), Cd (0,98- 2,84µg/Kg), Ni (80,0-1220 µg/Kg), Zn (250-630 µg/Kg) y Hg (0,15-0,27 µg/Kg). En los tejidos de los organismos se detectó la presencia de metales pesados en concentraciones de: Pb (65 µg/Kg), Cd (5,1 µg/Kg), Ni (2500µg/Kg), Zn (2450µg/Kg) y Hg (49µg/Kg). Las correlaciones significativas desde el punto de vista estadístico dada entre los metales sugiere fuentes de orígenes similares. La estimación del nivel de contaminación por medio del Índice de Geoacumulación, que permite valorar el grado de afectación que presenta el ecosistema marino, indica que no existe una contaminación, aunque el Cr, Zn y Ni se encuentran en concentraciones que están cerca de en un nivel de contaminación ligera de los sedimentos que puede ser tolerado por la mayoría de las especies bentónicas, hecho que indica que no se puede descartar la contribución antropogénica referente al vertimiento de aguas servidas y la descarga de los ríos. Teniendo en cuenta la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de Estados Unidos de América, la especie *Lutjanus synagris* presentan concentraciones de Ni, Pb y Zn, dentro del límite de tolerancia a la biodisponibilidad metálica, lo que indica que estos metales no presentan

riesgo para los organismos estudiados presentes en el ecosistema marino. Las concentraciones de los elementos Pb, Cd y Hg determinadas en hígado y riñón de los organismos se encontraron por debajo de los niveles máximos establecidos por el Instituto Colombiano de Normas Técnicas, para pescado entero, medallones y trozos, y al contenido máximo en productos alimenticios correspondiente al Reglamento CE No 466 de la Comisión Europea. El factor de bioacumulación calculado en este estudio (>1 en todos los casos, excepto el Pb), sugiere que ocurre un traspaso significativo de los metales presentes en los sedimentos hacia los niveles tróficos superiores, especialmente para el caso del Hg.

Palabras clave: Metales pesados, sedimentos superficiales, playas turísticas, La Guajira.

Abstract

Heavy metals (Cr, Cd, V, Zn, Pb, Ni, Hg, Cu) were determined in surface water, surface sediments and liver and kidney of fish of the species *Lutjanus synagris*; Of the tourist areas of La Guajira to establish baseline and pollution levels. The samples were collected in twelve dry and rainy sampling stations during 2014-2015, dried and digested in acid solution (a mixture of HNO₃, HCl and HClO₄ acids) and analyzed the content of heavy metals by means of spectrophotometry Of Atomic Absorption using the ICE 3000 Thermo Electron Corporation. In the sediment, mean metal concentrations ranged as follows: Pb (54.61-123.94 µg / kg), Cd (0.98-2.84µg / kg), Ni (80.0-1220 µg / kg), Zn (250-630 µg / kg) and Hg (0.15-0.27 µg / kg). The presence of heavy metals in Pb (65 µg / kg), Cd (5.1 µg / kg), Ni (2500 µg / kg), Zn (2450 µg / kg) and Hg (49µg / kg). Significant correlations from the statistical visit given between metals suggest sources of similar origins. The estimation of the level of contamination by means of the Geoaccumulation Index, which allows to assess the degree of affectation that presents the marine ecosystem, indicates that there is no contamination, although the Cr, Zn and Ni are in concentrations that are close to in a Level of light contamination of the sediments that can be tolerated by most benthic species, a fact that indicates that the anthropogenic contribution cannot be ruled out regarding the discharge of waste water and the discharge of rivers. Taking into account the National Oceanic and Atmospheric Administration of the United States of America, the species *Lutjanus synagris* have concentrations of Ni, Pb and Zn, within the limit of tolerance to metallic bioavailability, indicating that these metals do not present risk to organisms Studied in the marine ecosystem. Concentrations of the Pb, Cd and Hg elements determined in liver and kidney organisms were found below the maximum levels established by the Colombian Institute of Technical Standards for whole fish, medallions and chunks, and the maximum content in

foodstuffs Corresponding to EC Regulation No. 466 of the European Commission. The bioaccumulation factor calculated in this study (> 1 in all cases, except for Pb), suggests that there is a significant transfer of the metals present in the sediments to the higher trophic levels, especially for Hg.

Keywords: Heavy metals, surface sediments, tourist beaches, La Guajira.

Introducción

El estudio de la concentración de los metales en los ecosistemas acuáticos es de gran interés, ya que ellos pueden llegar a producir efectos negativos sobre la biota acuática debido a que son altamente persistentes. Su peligrosidad radica en que pueden ser tóxicos en pequeñas concentraciones y también ser acumuladores en la cadena trófica, empezando por el fitoplancton que los incorpora a la cadena alimenticia (Ke & Wang, 2002) También pueden predecir un efecto de magnificación en los niveles más altos de la cadena ya que, al ser los organismos de estos niveles parte de la dieta del hombre, constituyen un riesgo para la salud humana (Sadiq, 1992).

Los metales pesados son parte fundamental de las fuentes antropogénicas provenientes de desechos domésticos, agrícolas e industriales, los cuales son peligrosos para la biota marina, el hombre y el deterioro ambiental en general. Bajo este escenario, los sedimentos, uno de los principales reservorios de estos elementos, actúan como recursos secundarios de contaminación en el medio ambiente marino (Rubio *et al.*, 1996). Los metales trazas presentan concentraciones relativamente elevadas en los sedimentos superficiales de las zonas costeras alteradas por el hombre y guardan una relación de su concentración con el tamaño de las partículas y la cantidad de materia orgánica sedimentarias, alterando el equilibrio ecológico y biogeoquímico del ecosistema (Sadiq, 1992).

El presente proyecto pretende evaluar la distribución espacial de las concentraciones de algunos metales en agua superficial, sedimentos superficiales y la especie de pez *Lutjanus campechanus* (Pargo rojo) de las zonas de playas turísticas de La Guajira, el impacto contaminante en estos ecosistemas marinos debido a la introducción de metales pesados, como

resultado de las actividades humanas y una línea base, para futuros seguimientos de la contaminación en esta importante área del Caribe Colombiano.

Planteamiento Del Problema

Las zonas de playa de La Guajira Colombiana contienen ecosistemas muy ricos, diversos y productivos dotados de gran capacidad para proveer bienes y servicios que sostienen actividades como la pesca, el turismo, la navegación, el desarrollo portuario, la explotación minera y donde se dan asentamientos urbanos e industriales. Son el hábitat de alimentación, anidación y descanso para especies marinas. Importantes para la recolección artesanal de recursos marinos, para el desarrollo de asentamientos humanos y de actividades turísticas.

Los factores causantes de mayor deterioro en los ecosistemas marinos costeros en el país, son fenómenos tanto naturales como antropogénicos, entre los que se encuentran la sedimentación, las anomalías climáticas, la acumulación de contaminantes y basuras, la interrupción de los flujos bioenergéticos, la sobreexplotación de los recursos marinos, la utilización de artes de pesca altamente destructivas y las actividades turísticas (Garay *et al*, 2001). Específicamente las áreas costeras de la región guajira, presentan constante alteración de sus propiedades naturales como consecuencia del vertimiento continuo de desechos domésticos e industriales. Las aguas residuales domésticas carecen de tratamiento y son descargadas directamente en las aguas costeras o a través de los ríos, causando disminución en la calidad de las aguas marino-costeras (PNUMA, 1999).

En definitiva, una gran cantidad de compuestos químicos y mezclas complejas de éstos, son vertidos directamente al mar. Si se tiene en cuenta que diariamente se sintetizan nuevos compuestos, de los cuales se tiene escasa o nula información acerca del efecto que potencialmente pueden causar sobre los ecosistemas. La contaminación por metales pesados se ha constituido en una de las formas más peligrosas para los ecosistemas acuáticos, dado que son

elementos poco o nada biodegradables, tienden a acumularse en los tejidos de animales y vegetales acuáticos, y permanecen en ellos por largos períodos, desencadenando procesos de biomagnificación y acciones toxicodinámicas, las cuales generan alteraciones metabólicas, mutaciones y transformaciones anatómicas en las especies animales, incluido el hombre (Perales *et al*, 2012).

Según Garay *et al* (2001), las descargas municipales, industriales, agrícolas y los vertimientos de los residuos oleosos de la actividad marítima y portuaria, así como la actividad petrolera son las principales fuentes generales de contaminación y deterioro de las aguas de la cuenca del Caribe, ocasionando la presencia de tóxicos orgánicos, metales pesados, sólidos suspendidos, microorganismos patógenos y nutrientes a los ambientes mari-costeros en esta región.

En este sentido el desconocimiento sobre la concentración y distribución de metales en zonas de playas turísticas de La Guajira, constituye un factor problema debido a que las diferentes actividades antropogénicas tanto de carácter doméstico (aguas residuales, acumulación de basuras) como industriales (utilización de plaguicidas, explotación minera) pueden estar contribuyendo al deterioro de la calidad hídrica y a la vez convertirse en un riesgo ambiental y sanitario para la vida acuática y la población en general como elemento usuario de los productos marinos para consumo, derivados de la pesca y el contacto primario en las actividades recreativas en las zonas de playas.

Justificación

Según Vivas-Aguas *et al* (2010) el impacto de la contaminación por metales pesados en la región costera de La Guajira ha sido poco estudiado e indica que no existen a la fecha reportes históricos de las fuentes importantes de vertimientos de estos elementos en la región. Se prevé que la problemática a futuro puede estar relacionada con las tensiones originadas por diversas actividades de carácter antropogénico, como es la disposición de basuras a cielo abierto y disposición de aguas servidas, las cuales pueden constituirse en la principal fuente de estos elementos en la región.

La ejecución de este proyecto se fundamentó en la necesidad de conocer la presencia y distribución espacial de los metales pesados en zonas turísticas de la costa sur y media de La Guajira, como consecuencia de los procesos geoquímicos que ocurren en los suelos inundados, vertimientos de aguas servidas de núcleos poblacionales y de las actividades primarias, agroindustriales e industriales que se desarrollan en las zonas aledañas al área de estudio. Pretende contribuir activamente en el diagnóstico ambiental en lo que respecta al contenido de metales pesados las zonas de la playas turísticas de los municipios de Dibulla, Riohacha, Manaure y Uribia; facilitando evaluar el riesgo a que ella está sometida la población por el consumo de pescado y mariscos, con lo cual se podrá diseñar estrategias tendientes a implementar actividades preventivas y de control de contaminantes.

Marco Teórico

Antecedentes

Desde el año 2001 el Invermar por medio de la Red de Calidad Ambiental Marina-REDCAM se viene desarrollando el monitoreo de calidad de aguas marinas y costeras de Colombia el cual incluye metales tóxicos específicamente Cd, Cr y Pb. Según el monitoreo correspondiente al período 2011 -2012 en el agua superficial de la zona costera del Caribe colombiano, las concentraciones de Cd y Cr estuvieron por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada (0,25 µg/L y 0,5 µg/L) respectivamente. Las concentraciones de Pb en general se incrementan en la época de lluvias, no obstante en ninguna de las zonas de monitoreo se encuentran concentraciones que superan a los valores considerados como riesgo para efectos agudos, propuestos en la guía internacional de U.S National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA, 210 µg/L).

En la Ciénaga Grande de Santa Marta las concentraciones de metales han demostrado un progresivo aumento en sus diferentes comportamientos a nivel de aguas, sedimentos y organismos. Se han determinado concentraciones más o menos elevadas de metales como Cd, Cu y Zn, cuyos valores varían en 11, 1 µg/L, 39, 2 µg/L y 171 µg/L, los cuales superan los límites permisibles establecidos por la EPA y por el Ontario Ministry of the Environment Legislation, Ministerio de Salud de Brasil, entre otras. Estas concentraciones se registraron en las zonas de mayor influencia del Río Magdalena, denotando así mismo su directa influencia sobre la cuenca del Caribe (Garay *et al*, 2004).

Para el caso del Pacífico Colombiano, las concentraciones de Cd medidas en la Ensenada de Tumaco no presentan riesgo de contaminación, mientras que la Bahía de Buenaventura los valores se presentan entre 2,1 a 5,1 µg/L, sobre pasando los valores considerados como normales

para sedimentos en bahías y costas teniendo en cuenta los límites permisibles establecidos por la EPA y por el Ontario Ministry of the Environment Legislation, Ministerio de Salud de Brasil.

Con respecto a los niveles de aguas costeras y marinas, sus concentraciones no presentaron valores significativos, siendo las áreas con mayores niveles las desembocaduras de los ríos y las zonas adyacentes a las ciudades costeras (Garay *et al*, 2004).

Marrugo & Paternina (2011) en la evaluación realizada sobre metales pesados (Cd, Zn, Pb, Cu, Co, Mn, Hg) en la Ciénaga de Soledad y la Bahía de Cispatá (Córdoba), indica de manera general que la dinámica de metales pesados entre los diferentes sitios está sujeta a variaciones espaciales y temporales, como resultado de los cambios en la magnitud de la escorrentía terrestre, erosión del suelo y fuentes de contaminación metálica (actividades agrícolas, piscícolas y urbanas). La concentraciones de metales pesados en el estuario tienden a valores más altos que las presentes en el área de la Bahía, consecuencia de los cambios de pH y salinidad ocasionados por la entrada de agua de mar que generan coagulación, floculación y coprecipitación durante la mezcla estuarina. El patrón de distribución estacional está asociado con la distancia de la fuente del metal, las características geográficas de los sitios de muestreo, flujos de agua dulce estacionales de escorrentía y eventos de resuspensión de sedimentos.

Marco Conceptual

Biodisponibilidad de metales pesados en ambientes acuáticos.

Las sustancias químicas interactúan con los organismos vivos sólo si se encuentran biodisponibles en el ambiente. La importancia de considerar la biodisponibilidad para evaluar los impactos y los efectos ecotoxicológicos de compuestos de importancia ambiental y en particular de metales pesados, ha sido reconocida por un gran número de especialistas en el tema.

El ingreso, acumulación y toxicidad de una molécula en un organismo depende de su biodisponibilidad, solamente son consideradas tóxicas las especies de las sustancias que entran en contacto e interactúan con los sistemas biológicos. La biodisponibilidad es una condición básica para que se presenten efectos ecotoxicológicos y está afectada fundamentalmente por la especiación y por los procesos de transporte y transformación de las sustancias en la fase ambiental (Palacio, 2007).

Mientras que la biodisponibilidad ecotoxicológica es la facilidad de la toma del compuesto desde el ambiente y está estrechamente relacionada con su forma química en la fase ambiental, la biodisponibilidad toxicológica a los factores que afectan la interacción entre la sustancia y el receptor biológico en el interior de los organismos. Las adaptaciones bioquímicas y fisiológicas de los organismos buscan reducir la fracción toxicológicamente disponible de las sustancias, es decir, la concentración que interactúa con el órgano receptor (García, 1988). De acuerdo con Witters (1998), la biodisponibilidad de las sustancias químicas en los ambientes acuáticos está controlada básicamente por los mecanismos de especiación en la fase acuosa y de acomplejación en la fase sólida, así mismo, son importantes las características fisicoquímicas de las sustancias (solubilidad de lípidos en agua) y las condiciones físicas y químicas del ambiente. En la Tabla 1 se presenta la síntesis de algunas variables físicas y químicas que afectan la biodisponibilidad de las sustancias químicas en el agua.

Para la biodisponibilidad de metales pesados en ambientes limnéticos son importantes el pH, la dureza total, la alcalinidad, la concentración de ligandos orgánicos naturales, la concentración de superficies de adsorción (partículas) y las sustancias con características acomplejantes. Todos estos factores afectan también la especiación química de las sustancias, importante no solo para

su comportamiento en el ambiente, sino también para su biodisponibilidad ecotoxicológica y con esto para su bioacumulación y toxicidad.

Tabla 1.

Variables físicas y químicas importantes en la biodisponibilidad ecotoxicológica de una sustancia en los ambientes acuáticos

Tipo	Variable
Físicas	Temperatura ambiente
	Solubilidad de la sustancia en agua y en lípidos
	Fase a la cual está asociada la sustancia
Químicas	pH
	Concentración de ligandos orgánicos e inorgánicos
	Dureza
	Contenido de materia orgánica

Fuente: Elaboración propia.

En los ambientes acuáticos los metales se encuentran en forma de iones libres, complejos inorgánicos solubles, complejos orgánicos solubles, complejos no solubles y adsorbidos al material en suspensión o a los sedimentos. La fracción de cada forma depende de las características de la sustancia y de las condiciones fisicoquímicas del ambiente. La actividad biológica de los metales se relaciona con la concentración de las formas iónicas libres o con sus acuacomplejos y no con la concentración total (Caille *et al*, 2003).

El pH puede afectar la interacción entre los organismos y los metales por medio de sus efectos sobre la especiación, la actividad biológica y sobre la capacidad de toma de las superficies biológicas. Algunos metales no cambian prácticamente su especie química con la variación del pH del agua entre el rango entre 7,0 y 4,0 unidades y permanecen en más del 99% como iones libres. Otros metales como Al(III), Cu(II), Mn(II) y Pb(II) cambian su especie drásticamente y a valores de pH decrecientes, los complejos metálicos tienden a disociarse con el aumento de las

concentraciones de las formas iónicas libres más tóxicas. Para el Plomo la acidificación conduce, en primera instancia, al aumento de la biodisponibilidad y de la toxicidad como consecuencia del incremento de los iones de Pb^{+2} libres.

A bajos valores de pH el cobre se encuentra como Cu^{+2} y forma un complejo altamente tóxico con el agua $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$. No obstante, a valores muy bajos de pH los protones compiten con los sitios de toma de la membrana y se reduce con esto la toxicidad. En forma similar, a un pH superior a 6 se forman hidróxidos de cobre y carbonatos (CuCO_3) (Stumm & Morgan, 1996). Se ha encontrado que bajos valores de pH favorecen la movilidad y la presencia de altas concentraciones de mercurio, así como un proceso de metilación más eficiente en los ecosistemas acuáticos. A un potencial redox (Eh) superior a 7,5 Voltios todo el mercurio se encuentra como Hg^{+2} , incluyendo las especies solubles (Hg_2Cl_2 y HgCl_2). El Hg^{+2} tiende a ser más soluble en el agua y es metilado más fácilmente por bacterias que el mercurio elemental (Hg^0). En el rango de pH entre 5 y 9 y con Eh menor de 0,5 Voltios dominan las especies reducidas de mercurio elemental y el HgS , relativamente insoluble.

La biodisponibilidad de los compuestos químicos puede ser afectada en forma importante por el microambiente del órgano de toma. La capa de agua en contacto con la superficie de las branquias en los peces puede presentar características fisicoquímicas diferentes al entorno, debido a que el amoníaco (NH_3), el amonio (NH_4^+) y el dióxido de carbono (CO_2) son eliminados por medio de las branquias y afectan el pH del agua que fluye por medio de estas estructuras. Las superficies branquiales de invertebrados y peces tienen carga negativa y alta afinidad por cationes metálicos y protones. Esta condición puede ser importante para la toma de metales altamente dependientes del pH en su especiación (Nogami *et al*, 2000).

A valores de pH decrecientes en el agua, se intensifica la competencia de los iones metálicos y de los ligandos de las superficies branquiales y por los sitios de toma. Con el incremento de las concentraciones de los protones libres, los iones metálicos son desplazados de las superficies branquiales. Sin embargo, el efecto de la competencia de los protones sobre los iones metálicos puede ser contrarrestado por el aumento de las concentraciones de los metales en el agua. Mientras que la biodisponibilidad del hierro y el aluminio se incrementa a niveles de pH inferiores a 5,5 la toma y toxicidad del cobre y del cadmio se reducen a pH de 5,0 (MacDonald *et al.*, 1989).

El potencial redox tiene un efecto directo importante sobre la especiación de metales pesados y sobre los procesos de adsorción de estas sustancias. La reactividad, solubilidad y movilidad de algunas sustancias esenciales para los sistemas biológicos (C, N, P, Fe y S) son afectados por las condiciones redox, debido a que las especies oxidadas y reducidas de un mismo compuesto pueden exhibir características completamente diferentes. En ambientes oxidantes, el hierro y el manganeso se encuentran en formas insolubles y no biodisponibles (Fe^{+3} y Mn^{+4}) y generalmente se precipitan. Por su parte, las especies bivalentes frecuentes en condiciones reductoras (Fe^{+2} y Mn^{+2}) son solubles en agua y biodisponibles para microorganismos. Bajo condiciones reductoras, la capa coloidal se disuelve, el fósforo y el sílice se movilizan con la forma ferrosa y las concentraciones de estos elementos aumentan el hipolimnio. En los ambientes acuáticos donde se registran condiciones anaerobias severas y reductoras (potencial redox $< 100\text{mV}$), el sulfato es reducido a sulfuro y una fracción significativa de este se convierte en la forma ferrosa (FeS) insoluble en el agua.

Importancia del análisis de los metales pesados en sistemas acuáticos.

Los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades. La presencia en el terreno de diferentes materiales y estructuras geológicas son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales. Algunos de estos iones se encuentran en forma mayoritaria, respecto a los demás elementos en todas las aguas continentales: Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{+2} , CO_3^{+2} , mientras que otros se hallan a niveles trazas, como es el caso de los metales pesados, siendo algunos de ellos necesarios para el correcto desarrollo de los microorganismos, plantas y animales.

Los organismos requieren de una serie de metales para llevar a cabo sus procesos funcionales y metabólicos, conforme este aspecto, los metales y sus especies iónicas se pueden clasificar de la siguiente forma: iones Esenciales: dentro de los cuales encontramos: Na, K, Ca, Cu, Fe, Mn y Zn. Iones tóxicos y sin ninguna actividad biológica asociada, como es el caso de Pb, Cd, Hg y Ag. (Ramírez, 2011).

La evaluación mundial sobre los metales pesados, los cuales son de interés sanitario y ambiental, muestra que los niveles de éstos en el medio ambiente, ha aumentado considerablemente desde el inicio de la era industrial. Actualmente, se encuentran en todo el planeta, en diversas fuentes, matrices y en los alimentos en niveles perjudiciales para los seres humanos y la vida silvestre (PNUMA, 1995). De forma indirecta, las liberaciones antropogénicas contribuyen con el aumento en los niveles de metales en el medio ambiente, por su producción a partir de otras especies químicas.

La importancia que tiene el estudio de metales pesados en agua y sedimentos es por su elevada toxicidad, alta presencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Sus efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque si puede haber

una incidencia muy importante a medio y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos lo incorporan a los tejidos y de éstos a sus depredadores, en los que se acaban manifestando. La toxicidad de estos metales es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental y si esta se halla reducida finamente aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos. (García *et al*, 2014).

Contaminación de aguas superficiales por metales pesados.

En la actualidad se estima en más de un millón de sustancias diferentes que son introducidas en las aguas naturales a través de los vertidos antropogénicos. Muchas de ellas no son tóxicas, si bien pueden alterar las características organolépticas del agua, perturbar severamente el ecosistema y/o ser directamente nocivas para el hombre.

Los cursos de aguas han sido desde tiempo inmemorial los receptores, directos o indirectos, de los desechos líquidos que el hombre ha generado debido a su propia actividad. En un principio eran capaces de soportar las cargas contaminantes que a los ríos se vertían merced a su carácter autodepurador. Posteriormente al crearse grandes asentamientos urbanos, se incrementó notablemente la cuantía de los vertidos. En consecuencia, los cursos fluviales perdieron su capacidad autodepuradora y se produjeron graves alteraciones en la calidad de sus aguas, con los subsiguientes peligros para la salud de las poblaciones situadas aguas abajo. Estos riesgos se debían principalmente a que la carga orgánica transportada podría servir de vehículo para la aparición de enfermedades infecciosas y por tanto, para propagación de epidemias.

Dese entonces, los esfuerzos para lograr la eliminación de los contaminantes generados por el hombre no han sido capaces de ajustarse ni al ritmo de incremento en la cantidad de desechos

industriales, ni al crecimiento demográfico. Al contrario que muchos contaminantes orgánicos los metales pesados, generalmente no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables. Por el contrario son muy contaminantes y sufren un ciclo global eco-biológico, donde las aguas naturales son el principal camino. Hoy en día los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de todo flujo de agua debido a su toxicidad y muy especialmente al comportamiento bioacumulativo. (Peña-Icart *et al*, 2012).

Asimismo los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones, con sustancias minerales (sulfatos, carbonatos, etc) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación, formación de combinaciones químicas, etc., por lo que se acumulan en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de los ríos, lagos y mares.

Las altas concentraciones de metales pesados en las aguas de corrientes fluviales asociados a sulfuros tales como el As, Cd, Cu, Pb y Zn pueden atribuirse a la minería y son fuente del fuerte impacto en el medio ambiente. En cambio otros metales no sulfurosos como el Cr, Hg y Ni posiblemente indican una contaminación antropogénica de metales pesados que están estrechamente con las descargas industriales. (Reid, 1991).

Toxicidad y bioacumulación de metales pesados en los sistemas acuáticos.

Los metales en cantidades mínimas o traza, pueden ejercer efectos positivos o negativos sobre los seres vivos. Algunos de ellos en determinadas concentraciones, siempre menores de 0,01% de la masa total del organismo, son elementos esenciales para la vida y así el V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn son para el hombre. No obstante pequeñas variaciones de sus concentraciones, tanto disminuciones como incrementos, pueden producir efectos nocivos, a

veces graves, crónicos, en incluso letales para los seres vivos. Iguales efectos nocivos pueden ser causados por otros metales trazas no esenciales que de forma natural o como consecuencia de la actividad humana se encuentran, actualmente en el medio ambiente en forma accesible. (Usha & Ramamurthi, 1989). El grado de toxicidad potencial y la biodisponibilidad que un metal pesado presente en un ambiente dado depende de una serie de factores que si bien están muy interrelacionados, se clasifican en abióticos y bióticos.

Factores Abióticos.

Estos se dividen en dos subgrupos:

1. Factores inherentes al metal: entre los que se encuentran la naturaleza del metal, su abundancia de disponibilidad en el medio, su estado molecular específico y su tiempo de permanencia en el sistema.

Según lo anterior los metales se clasifican en tres categorías:

- No críticos: Na, K, Mg, Fe, Li, Rb, Sr, Si, Mn y Al. El Al es tóxico para biota, tanto terrestre como acuática, cuando se moviliza en pH bajo.
- Tóxicos pero muy insolubles: Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, Os, Rh, Ir, Ru y Ba
- Muy tóxicos y relativamente disponibles: Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, As, Se, Te, Pb, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pd, Sb y Bi

Otro factor a tener en cuenta es el estado molecular que presenta el metal. Al estar sometidos a diferentes condiciones ambientales, los metales pesados pueden presentar diversas configuraciones moleculares. Sus diferentes especies moleculares o especies químicas pueden suponer distintos grados de bioasimilación o toxicidad.

También influye sobre la toxicidad del metal el tiempo de residencia en el sistema, que puede llegar a ser de muchos años, si las condiciones y las condiciones del medio acuático así lo permiten.

2. Factores fisicoquímicos ambientales: Principalmente el pH, el potencial redox, la presencia de iones inorgánicos (tanto aniones, como cationes), existencia de minerales de arcilla e hidróxidos metálicos, cantidad de materia orgánica, temperatura, contenido de oxígeno, etc.
- El pH afecta la especiación química y a la movilidad de muchos metales pesados. Este factor juega asimismo un papel importante en la interacción de los metales pesados con parámetros como la dureza del agua (principalmente carbonatos) y con los compuestos orgánicos. (Stehly & Hayton, 1990).
 - El potencial redox de un ambiente dado influye sobre los fenómenos de especiación metálica. Los equilibrios redox están controlados por la actividad de electrones libres en el agua, que a su vez viene definidos por el potencial redox (Eh) (mV). A altos valores de Eh se asocian fenómenos oxidantes; mientras que a valores bajos del mismo lo hacen los reductores. Los sedimentos están sometidos a unas condiciones redox determinadas, que pueden afectar al estado de algunos elementos tales como C, Ni, O, Fe, Ag, As, Cr, Hg, y Pb. (Takasusuki *et al*, 2004).
 - Los iones inorgánicos presentes en las aguas, tanto aniones como cationes, tiene una gran influencia en la toxicidad de los metales pesados, debido a la formación de compuestos insolubles como carbonatos o a la adsorción sobre carbonato cálcico. Esto sucede especialmente cuando se produce la mezcla de aguas de diferentes orígenes, como son los

vertidos industriales y domésticos en los cursos fluviales naturales o las aguas superficiales de distintas características físico-químicas.

- La temperatura influye sobre la solubilidad de los metales y al igual que el contenido de oxígeno disuelto afecta de forma decisiva tanto a la distribución como al estado fisiológico de la biota del sistema acuático del que va depender la respuesta frente al tóxico.
- La materia orgánica tanto soluble como particulada, altera la distribución de los metales pesados, se produce por regla general una disminución de los niveles disueltos y un aumento de la concentración de los metales en la forma coloidal y en suspensión así como en los sedimentos. Los exudados orgánicos de ciertos organismos, los quelantes naturales como succinato, citrato y aspartato, los aminoácidos con grupos sulfhidrilo (-SH) presentes en el medio, los quelantes orgánicos de síntesis (EDTA, NTA) y los ácidos húmicos y fúlvicos son algunas de las sustancias orgánicas capaces de retener metales, aunque sea de forma temporal.

Factores Bióticos.

La toxicidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos está condicionada de forma importante a su vez por los siguientes factores:

- El grado de bioasimilación y por los mecanismos de defensa que esgrima los organismos frente a los metales.
- La acción que la propia biota pueda ejercer sobre su especiación química.

La especiación de un metal puede deberse a la acción ejercida por determinados organismos sobre los metales. La actividad metabólica de los microorganismos juega un papel importante en la movilidad de los elementos tóxicos en el medio ambiente. La insolubilización y acumulación

de metales pesados puede asociarse con la biodegradación de los ligandos orgánicos que forman los complejos organo-metálicos solubles. El metal puede ser precipitado como hidroxilo y/o absorbido por los microorganismos que en función de su tamaño y composición de sus paredes celulares actúan como activas orgánicas. (Bartik & Piskac, 1981).

Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos.

Los metales tienen tres vías de entrada principales en el medio acuático:

- La vía atmosférica: se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de función de metales).
- La vía terrestre: producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodo como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc) y otras causas naturales.
- La vía directa: de entrada de metales como consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

En los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc) los metales pesados son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos.

Origen natural.

El contenido de metálicos de un suelo libre de interferencias humanas, depende en primer grado de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que conforman el mismo. La acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ella son los determinantes de las diferentes concentraciones basales (niveles de fondo) de metales pesados en los sistemas fluviales (agua, sedimento y biota). En la

Tabla 2 se indican algunas concentraciones de metales pesados en rocas graníticas, esquistos, arcillas, areniscas y carbonatos.

Tabla 2.

Concentraciones de metales pesados en varios tipos de rocas (%g/g).

Elemento	Rocas graníticas	Esquistos	Arcillas	Areniscas	Carbonatos
Antimonio	0,20	1,50	1,00	0,20	0,20
Arsénico	1,90	13,0	13,0	9,70	8,10
Cadmio	0,13	0,30	0,42	0,02	0,035
Cobre	30,0	45,0	250,0	15,0	4,0
Cromo	22,0	90,0	90,0	35,0	11,0
Mercurio	0,08	0,40	0,02	0,03	0,04
Níquel	15,0	68,0	225,0	2,00	20,0
Plomo	15,0	20,0	80,0	7,00	9,00
Zinc	60,0	95,0	165,0	16,0	20,0

Datos obtenidos en el laboratorio (Fuente: Elaboración propia).

Las diferencias en la composición físico-química de los sedimentos como el tamaño de las partículas, distribución y mineralogía afectan a las concentraciones de los metales pesados de origen natural. Una alta concentración de metales en sedimentos, puede resultar en ciertos casos de su material geológico sin que haya sufrido una contaminación puntual.

Origen antropogénico.

Se entiende por contaminación metálica de origen antropogénico la procedente por la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados. El uso de los metales pesados ha ido aumentando paralelamente al desarrollo industrial y tecnológico. Actualmente es difícil encontrar una actividad industrial o un producto manufacturado en los que no intervenga algún metal pesado (Tabla 3).

Tabla 3.
Principales orígenes antropogénicos de los metales pesados objeto de estudio.

Origen	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Baterías eléctricas	*	*			*	*	
Cementos y amiantos			*				
Chapados metálicos			*				
Curtido de pieles		*	*				
Eléctrica y Electrónica	*	*	*			*	*
Farmacéuticas		*	*				*
Fertilizantes	*	*	*	*	*	*	*
Fotografía	*	*	*			*	
Fundiciones	*	*	*		*	*	*
Galvanizados, electrochapados	*	*	*		*	*	*
Minería	*	*	*	*	*	*	*
Motores de vehículos, chapados de aviones	*	*	*				*
Municiones y explosivos		*	*			*	
Papeleras y similares		*	*		*	*	*
Pesticidas		*	*	*		*	*
Pigmentos, tintes, tintas, pinturas	*	*	*		*	*	*
Plásticos	*		*				*
Químicas, petroquímicas	*	*	*	*	*	*	*
Textiles		*	*				*
Vitrocerámica	*				*	*	

Las principales fuentes de metales pesados en los sistemas acuáticos son las aguas residuales procedentes de las industrias que utilizan los cauces fluviales como vertederos (Tabla 4). A menudo estos vertidos no son sometidos a procesos de depuración o su tratamiento es inadecuado. Un alto grado de industrialización y urbanización es una fuente riesgo de

contaminación por metales pesados, especialmente en sedimentos aerobios y ricos en sulfuros que favorecen la retención y acumulación de metales. (Romero, 2005).

Los orígenes agrícolas de metales pesados en aguas continentales son los causados por lixiviación de los terrenos de cultivo en los que se ha producido una acumulación de previa de dichos elementos debido al uso o abuso de pesticidas, fertilizantes y desechos orgánicos susceptibles de ser utilizados como abono (Tabla 5). Los metales presentes en los terrenos alcanzan los cursos de agua no solamente al ser lixiviados por la escorrentía superficial (aguas de riego, lluvias), sino también indirectamente al filtrarse desde acuíferos previamente contaminados.

Tabla 4.

Concentración de algunos metales en aguas residuales de industrias no metálicas.

Industria	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn
Alimentos diversos	6	350	150	110	1110
Bebidas no alcohólicas y condimentos (sabores)	3	2040	180	220	2990
Cerveceras	5	410	60	40	470
Helados	81	2700	50	110	780
Lavanderías	134	1700	1220	100	1750
Licuación de grasas	6	220	210	280	3890
Limpieza de automóviles	18	180	140	190	920
Procesado de carnes	11	150	150	70	460
Procesado de pescados	14	240	230	140	1590
Ropa y curtido de pieles	115	7040	20140	740	1730
Sustancias químicas diversas	27	160	280	100	800
Tahonas	2	150	330	430	280
Tintes y textiles	30	37	820	250	500

Tabla 5.
Proporciones de metales pesados en algunos pesticidas de mayor uso en la agricultura.

Sustancia	Composición metálica
INSECTICIDAS	
Acetato- arsenito de cobre	2,3% As; 39% Cu
Arsenato de plomo	4,2 -9,1% As; 11-26% Pb
Arsenato de calcio	0,8 – 26% As
Sulfato de zinc	20 – 30% Zn
Cloruro de mercurio	6% Hg
FUNGICIDAS	
Sulfato de cobre-sales de calcio	4- 6% Cu
Sales de cobre	2 – 56% Cu
Metil y fenil de sales de mercurio	0,6 -6 % Hg
Acetato de metil mercúrico	6% Hg
Mancozeb	16% Mn; 2% Zn
Zineb y Ziram	1 -18% Zn

Los contaminantes de origen ganadero son los debidos a los desechos de los animales y a los que proceden del lavado de establos y granjas. La concentración de metales en dichos materiales es variable y depende del tipo de ganado del que se trate, de la edad del animal, tipo de establo e incluso del manejo de los desechos. En la Tabla 6 se muestra la composición típica de metales pesados en los desechos de ganado vacuno, porcino y aves de corral.

Tabla 6.
Concentración de metales pesados (%g/g) en desechos de animales.

Origen de los desechos	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Vacuno	<0,08	0,88-2,2	0,24-0,28	21-24	20-30	0,03-0,05	-	2,1-3,3	86-115
Aves de corral	0,08-0,1	0,57-0,66	0,42-0,58	4,4-31	5-10	0,04-0,06	-	2,1-90	36-158
Porcino	-	-	-	13	14	-	-	168	198

Las aguas residuales de las ciudades son las portadoras de los metales de origen doméstico. Los vertidos domésticos transportan una amplia gama de metales contenidos en las excreciones humanas, en los restos de alimentos, en las aguas de lavado, etc. (Gray, 1996). Podemos incluir en este ámbito el aporte de metales a través de los combustibles fósiles, que se utilizan en las calefacciones y los automóviles.

En las calefacciones domésticas son importantes las cantidades emitidas de: As, Cd, Mo, Se y Zn; parte de estas emanaciones, pasaran en última instancia a formar parte de los vertidos urbanos. Las emanaciones gaseosas de los automóviles, no solo afectan a las ciudades, sino que también lo hacen a las zonas limítrofes de autopistas y carreteras de gran tráfico. Los metales así originados incluyen al Cd, Cu, Ni, Pb y Zn siendo el Pb el más abundante de la combustión de la gasolina (el plomo tetraetilo se utiliza como antidetonante) y el Zn debido al desgaste de los automóviles.

Estos metales contenidos en las partículas de los humos de combustión (calefacciones, emanaciones gaseosas de automóviles, etc) y los originados por el desgaste de los neumáticos, ferodos de freno y otros materiales metálicos, pueden llegar a alcanzar los ecosistemas acuáticos: directamente (precipitación de partículas, lluvia) e indirectamente por la lixiviación de los

terrenos (calles, carreteras y zonas adyacentes donde previamente se produjo la deposición) debido a la escorrentía de las aguas lluvias y de los riegos de las ciudades.

Metales pesados.

Los metales pesados agrupan sustancias como cadmio y mercurio, principales contaminantes dentro de este grupo de sustancias, además de otras como cromo, cobalto, cobre, molibdeno, níquel, plomo, estaño, titanio, vanadio, zinc o plata; se consideran pesados porque su densidad es mayor a 6 g/cm^3 (Báez, 2001). Éstos constituyen un riesgo serio para el medio ambiente, ya que son sustancias con una gran estabilidad química ante los procesos de biodegradación, por lo que los seres vivos son incapaces de metabolizarlos, generándose una contaminación por bioacumulación y un efecto multiplicador en la concentración del contaminante en la cadena trófica. Alcanzan niveles altos de toxicidad y se absorben muy eficientemente a través de las membranas biológicas por su elevada afinidad química por el grupo sulfidrilo de las proteínas.

La presencia en los recursos hídricos de metales pesados y sustancias orgánicas complejas, entre otras, han sido responsables de innumerables situaciones de impacto sobre el ecosistema acuático y la salud pública en general (Mancera & Álvarez, 2006). Metales como cadmio, plomo y zinc, junto al mercurio, están considerados dentro de los mayores agentes tóxicos asociados a contaminación ambiental e industrial. El cadmio se obtiene como subproducto del tratamiento metalúrgico del zinc y del plomo, a partir de sulfuro de cadmio y con formación de óxido de cadmio, compuesto altamente tóxico. La acumulación de cadmio en el riñón e hígado depende de la intensidad, del tiempo de exposición y del estado óptimo de la función de excreción renal (Ramírez, 2002). Se ha descrito también que las concentraciones renales de zinc se incrementan al aumentar las de cadmio y que la capacidad de almacenamiento es limitada a 300 mg/g (Oleru, 1976). Ciertos metales pesados, como cadmio, plomo y cromo, se acumulan en tejidos humanos,

especialmente como riñón y pulmón, alterando sus funciones básicas y provocando efectos tóxicos como neumonía, disfunción renal y enfisemas. En intoxicaciones crónicas son habituales las osteopatías que parecen estar relacionadas con alteraciones del metabolismo del calcio. Algunos tipos de cáncer relacionados con el aparato reproductor masculino (Bernard & Lauwerys, 1984).

La contaminación de peces por metales pesados en Colombia fue estudiada sobre todo en la cuenca del río Magdalena y sus afluentes, especialmente en la región de la Mojana, en las ciénagas del sur del departamento de Bolívar y en áreas del Magdalena medio, donde se han determinado los niveles de contaminación por mercurio. Respecto al contenido de otros metales pesados en peces, los estudios son mínimos, como el realizado por Ruiz *et al.* (1996), en el cual se evaluó el riesgo de la contaminación por cadmio, cobre, plomo y zinc en la zona cercana al puerto de Honda en el río Magdalena para la población humana que consume las especies *Pimelodus clarias* (nicuro) y *Prochilodus magdalenae* (bocachico). La alta contaminación del río Magdalena es producto del desarrollo a lo largo y ancho de toda su cuenca de múltiples actividades industriales, entre las cuales sobresalen la minería aurífera y la petroquímica. La región de la Mojana, se ha visto sometida a un proceso de contaminación por mercurio desde tiempos atrás, altamente relacionado con la minería de oro ubicada en las proximidades de sus tres principales afluentes los ríos Cauca, San Jorge y Magdalena. El mayor aporte de contaminantes se da por procesos mineros, particularmente por extracción de oro en la zona nororiental del departamento de Antioquia; estos procesos requieren el uso de mercurio metálico que es incorporado al ecosistema hídrico por deposición atmosférica, luego de la combustión con amalgama oro-mercurio y por la descarga directa de los desechos de la explotación artesanal de oro. El río Magdalena es utilizado para el abastecimiento de agua de un gran número de ciudades

y además, recibe las aguas del río Bogotá cuyas concentraciones de metales pesados están por encima de los niveles máximos permitidos y de afluentes de un parque industrial diversificado, que comprende industrias de equipos eléctricos, curtiembres, metalúrgicas, manufactureras, petroquímicas, entre otras. Adicionalmente, este río tiene problemas por la aplicación excesiva de plaguicidas y fertilizantes (CEPIS, 2001) que llegan por arrastre hasta sus aguas. Cala (2001), registra la problemática por presencia de mercurio en peces de los ríos Magdalena y Meta, y Cala y Södergren (1995), presentan un resumen sobre la contaminación por metales pesados, enfatizando especialmente los efectos nocivos del mercurio.

Respecto a la normatividad ambiental en Colombia, el Decreto 1594 de 1984 fija los criterios de calidad admisibles para la destinación del recurso para consumo humano, doméstico, recreativo y para la preservación de flora y fauna en aguas dulces, estableciendo los valores máximos permisibles para los diferentes metales pesados. En cuanto a la contaminación por mercurio, cadmio y plomo; el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC a través de la Norma 1443 regula las características para consumo humano de pescado fresco, refrigerado, congelado y supercongelado establece como máximo valor permisible 0,5 mg/Kg de mercurio, 0,1 mg/Kg de cadmio y 0,4 mg/Kg de Plomo. A nivel internacional existen dos entidades que se han encargado de investigar sobre las concentraciones nocivas de metales pesados para el ser humano. Éstas son la Environmental Protection Agency EPA que define la dosis o nivel de exposición que no causa efectos adversos en la salud, y la Food and Drug Administration FDA, que define el nivel de ingestión diaria aceptable.

Para la caracterización química de elementos metálicos en ambientes acuáticos y material biológico existen esencialmente siete técnicas analíticas disponibles en la actualidad (Páez, 1998):

1. Fluorescencia con rayos X.
2. Análisis de neutrón activado.
3. Emisión de rayos X para inducir las partículas.
4. Espectrofotometría de absorción atómica (EAA).
5. Espectrofotometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.
6. Espectrofotometría de masas con plasma acoplado inductivamente.
7. Cromatografía iónica.

Las tres primeras técnicas son para análisis de varios elementos, no destructivas, basadas en la teoría de los núcleos y los átomos. La emisión de rayos X permite la determinación de metales trazas tales como el Pb, Zn, Ca y Si. Los métodos cuatro a seis son destructivos y también sirven para realizar análisis de varios elementos a la vez; mientras que la utilización del Espectrofotómetro de Absorción atómica (EAA) usualmente sirve para determinaciones de elementos en forma individual. En el EAA los análisis se realizan mediante la absorción de una luz visible y característica de cada metal. Existen dos opciones: EAA con llama y con horno de grafito. Dado que la técnica de EAA ofrece versatilidad, rapidez en los análisis, fácil calibración y alta sensibilidad, la determinación de los metales pesados se acostumbra a realizar con esta técnica. Para realizar las lecturas en el EAA es necesario someter las muestras a un proceso de digestión en el cual se utiliza una solución acida (HNO_3 y HCl).

Las principales características de los metales incluidos en este estudio se describen a continuación:

- Cobre (Cu): El cobre es un elemento abundante en la corteza terrestre, estimándose en el rango de 24 a 55 mg/kg. Se presenta principalmente como sulfatos, carbonatos, sulfuros de Fe y Cu (calcopirita: Cu_5FeS_4), cuprita (óxido de cobre), malaquita, arsénico, cloruro, y

depósitos del carbonato entre otros. Debido a su uso extendido, el cobre es uno de los contaminantes más comunes del medio ambiente. Se ha demostrado que su mayor fuente es de origen antropogénica. Según Pérez & Hernández (2006), su ductilidad permite transformarlo en cables de cualquier diámetro; puede usarse tanto en líneas de alta tensión exteriores como en el cableado eléctrico de interiores y en maquinarias eléctricas en general: generadores, motores, aparatos electromagnéticos, sistemas de comunicaciones, entre otros. Las dos aleaciones más importantes son: el latón, una aleación con Zn y bronce, Allen *et al* (2001) indicó que es utilizado en la agricultura como insecticida, alguicida, en purificación de aguas, antibacteriano, conservante de granos, suplemento alimentario para las aves de corral, entre otros. El cobre puede adsorberse fácilmente sobre las partículas sólidas en suspensión e incorporarse rápidamente al sedimento. El 90 % del Cu en un sistema acuático forma complejos en la fracción húmica en disolución (Guevara, 2003).

- Cadmio (Cd). En el orden de abundancia de los elementos de la corteza terrestre, el cadmio se encuentra situado en el lugar 64 con una concentración promedio de 0,2 mg/kg, no encontrándose en forma nativa en el medio ambiente. Asimismo, no existen minerales que contengan cadmio en su composición en cantidades suficientes para ser aprovechables comercialmente, obteniéndose siempre como producto secundario de la extracción y purificación de otros elementos (Fergusson, 1990). Este metal se encuentra asociado al zinc en forma de sulfuro (CdS) y la solubilidad de sus compuestos en el agua depende fundamentalmente de su acidez. El cadmio se utiliza en la industria para la estabilización de plásticos, en la elaboración de baterías y aleaciones metálicas. Se emplea junto con Pb, Sn y Bi, en la fabricación de extintores, alarmas de incendios y de fusibles eléctricos. Las sales de

cadmio se emplean en fotografía, fabricación de fuegos artificiales, cauchos, pinturas fluorescentes, vidrio y porcelana (Navarro *et al.*, 2007).

En los sedimentos, este metal se adsorbe fuertemente en la materia orgánica y puede ser muy tóxico cuando es ingerido por los organismos bentónicos, ya que no se le conoce ninguna función biológica y puede biocumularse en ellos. Aunque la susceptibilidad al cadmio puede variar ampliamente entre organismos acuáticos, se sabe que los organismos de agua salada son más resistentes al envenenamiento por cadmio que los de agua dulce (Andres *et al.*, 2000). En las células, el cadmio se une a la metalotioneína, proteína que contiene 26 grupos sulfhidrilos libres por molécula, debido a la gran proporción de residuos de cisteína. La función principal de esta microproteína es la protección del sistema enzimático celular, aunque se le ha descrito la función de unirse específicamente cadmio y a otros metales pesados. Su síntesis en el hígado, riñón e intestinos es inducida por cadmio y se conoce por estudios experimentales que el complejo cadmio-meta-lotioneína es más tóxico para los túbulos renales que el mismo cadmio (Ramírez, 2002). Se ha demostrado también escasa capacidad del riñón para sintetizar la metalotioneína, lo que lo hace insuficiente para fijar cadmio y da lugar a la aparición de las manifestaciones tóxicas (Kido *et al.*, 1991).

- Cromo (Cr). El cromo (Cr) no se encuentra en la naturaleza en estado puro; el único mineral de cromo importante es la espinela cromita o piedra de cromo hierro, (FeOCr_2O_3) y está ampliamente distribuida en la corteza terrestre. La aplicación más importante del cromo puro es el cromado de una gran variedad de equipos, como piezas de automóvil y equipos eléctricos. También es ampliamente utilizado en aleaciones con hierro y níquel para formar acero inoxidable, y con níquel, titanio, niobio, cobalto, cobre y otros metales, para formar aleaciones con fines específicos (Nordberg, 1998).

El cromo adsorbido en el ambiente marino se presenta como Cr^{3+} y Cr^{4+} , mientras que en las aguas naturales es esencialmente ión cromato (CrO_4^{2-}). El cromo se encuentra en la corteza terrestre en un 0,0018%. El Cr se usa ampliamente en la industria metalúrgica en las aleaciones ferrosas, dada sus excelentes propiedades anticorrosivas y refractarias, en las industrias productoras de cemento y en la industria textilera como pigmento para telas; además, sirve para hacer ladrillos refractarios, y otros productos químicos del Cr (Fromm & Stokes, 1962).

- Hierro (Fe). El hierro constituye un 4,75% de la corteza terrestre y el segundo elemento metálico en abundancia. Los minerales de hierro más importantes son, Fe_2O_3 , $\text{FeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y FeO_4 . Se emplea para la elaboración de medicinas, tintas para el revelado de fotografía y en la fabricación de acero para la industria pesada. También es utilizado en la fabricación de láminas metálicas galvanizadas, cabillas, tubos y electroimanes (Moore & Ramammorthy, 1984). Viarengo, (1985) demostró que cantidades grandes de hierro entran al ambiente marino por vía industrial, corrosión de estructuras acuáticas (barcos, botes, puentes, entre otros) y la precipitación atmosférica. Los iones de hierro más activos en el agua de mar cerca de la superficie son Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Los ríos y escorrentías continentales son las vías de transporte más importantes del hierro hacia el ambiente marino, donde es un micronutriente esencial para el fitoplancton y puede ser un factor limitante para su crecimiento (Wells & Mayer, 1991).

- Níquel (Ni). El níquel es un elemento bastante abundante, constituye cerca de 0,008% de la corteza terrestre y 0,01% de las rocas ígneas. Los minerales más importantes son los sulfuros de Fe y Ni, pentlandita y pirrotita $(\text{Ni}, \text{Fe})_x\text{S}_y$, así como el mineral garnierita $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Sus principales usos industriales se dan en la producción de aceros

inoxidables, aleaciones, electrochapados de aparatos electrónicos y recubrimientos de piezas metálicas (automóviles, utensilios de cocina, etc.), baterías alcalinas (Ni-Cd), pigmentos inorgánicos, material electrónico, y otros. El Ni es catalizador en numerosos procesos químicos como hidrogenación de grasas y aceites, intermediario en la síntesis de ésteres acrílicos en la fabricación de plásticos, desulfuración de aceites, producción de amoníaco, entre otros (Moore & Ramammorthy, 1984). El níquel es liberado al aire por las plantas de energía y las incineradoras de basuras. Normalmente, sus formas químicas más frecuentes son Ni^0 y Ni^{2+} , aunque los estados de oxidación I, III y IV existen bajo ciertas condiciones (Adriano, 1986). La mayor parte de todos los compuestos del níquel que son liberados al ambiente se adsorberán en los sedimentos o en partículas del suelo, donde llegan a inmovilizarse (Fermín, 2002).

- Plomo (Pb). El plomo es un elemento frecuente en la litosfera y está presente en los ecosistemas acuáticos. Este metal es altamente tóxico para los humanos, no desempeña ninguna función biológica y, por lo tanto, puede alterar el metabolismo de los organismos vivos (Rainbow, 1995). En general, puede encontrarse en forma de sulfuro de plomo PbS (galena), carbonato de plomo PbCO_3 (cerusita) y sulfato de plomo PbSO_4 (anglesita). Los minerales de silicatos, feldespatos y magnetitas son notables sumideros de plomo en los sedimentos (Adriano, 1986). El plomo es un metal muy poco móvil que tiende a adsorberse en el material arcilloso y la materia orgánica, y con el aumento del pH puede precipitar como $\text{Pb}(\text{OH})_2$. En el medio acuático, a un pH comprendido entre 7 y 9, el plomo se encuentra como ión libre divalente, Pb^{2+} , así como carbonato disuelto PbCO_3 . En presencia de sulfatos, también se forma la sal soluble PbSO_4 . Con el ión OH^- forma complejos estables, principalmente $\text{Pb}(\text{OH})$. El principal factor limitante de la presencia de plomo en las aguas,

es la formación de hidróxido y carbonato insoluble (Moore & Ramamoorthy, 1984). En el intervalo de pH entre 5 y 7, la mayor vía de eliminación es por adsorción sobre las partículas arcillosas. Hay una amplia categoría de sus usos: en baterías, aditivos para la gasolina, aleaciones, pigmentos y municiones entre otros (Schaule & Patterson, 1983).

- Cinc (Zn). El cinc es un metal muy abundante en la corteza terrestre, con una proporción del 0,007%. No existe libre en la naturaleza, sino que se encuentra como óxido de cinc, ZnO y como silicatos de cinc y asociado a óxidos de hierro ($ZnOSiO_2H_2O$), $Zn(FeO_2)O_2$) (Senior *et al*, 1999). El cinc metálico es utilizado en galvanización, aleaciones como latón y el bronce, papel, cristales, porcelanas, cerámica y esmaltes, fabricación y vulcanización del caucho, industria de textiles, pinturas, cerámica, entre otros (Adriano, 1986). La contaminación por este metal ocurre normalmente en los ecosistemas costeros que son afectados desde el litoral por vertidos urbanos e industriales, los cuales originan un incremento de sus concentraciones, tanto en agua como en sedimentos (Cobelo *et al.*, 2003).
- Vanadio (V). Este elemento tóxico se considera indicador de la contaminación por la combustión del petróleo, un aumento de los niveles de los mismos es un indicador de fuentes antropogénicas (Wannaz, 2006). Una contribución importante a los ecosistemas es debido a los trabajos metalúrgicos (Frumkin, 2008).
- Mercurio (Hg). Es un elemento que tiene tendencia a acumularse a través del tiempo, tanto en los sedimentos como en los tejidos de los organismos. Este elemento tiene un comportamiento complejo en la absorción del organismo, puesto que éste depende del ataque bacteriano, fijación en plantas y algas marinas para finalmente ser consumido. De acuerdo con Guillen (1982), la acumulación de mercurio y más específicamente del metilmercurio en las cadenas alimentarias de los ecosistemas acuáticos es un proceso que se da en tres pasos.

El primer paso es la acumulación por la fauna del bentos que está en contacto más directo con las capas activas de sedimento en las que se forma el metilmercurio. A la acumulación en el bentos le sigue la acumulación en el plancton y en las especies herbívoras. Finalmente se da la acumulación en las especies carnívoras, principalmente piscívoras. Sin embargo, en la cadena alimentaria el proceso fundamental para la acumulación de mercurio, es la filtración por las membranas branquiales, absorción y acumulación del metilmercurio en organismos acuáticos como peces y moluscos bivalvos. Ramos *et al.* (2000) encontraron que el 40% del mercurio contenido en peces se bioacumula en forma de metilmercurio quedando disponible hasta llegar al hombre por medio de la cadena trófica.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar los niveles de metales pesados y distribución espacial en zonas de playas turísticas de la región sur y media de La Guajira como consecuencia de las actividades primarias e industriales

Objetivos Específicos

- Determinar las concentraciones de Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Cd, V, Cr y Hg en aguas marinas, peces y sedimentos en la zona de estudio
- Establecer la distribución espacial de los metales pesados en el sedimento de las playas turísticas
- Correlacionar los niveles de los metales evaluados con el pH, materia orgánica, potencial redox y los contenidos de nutrientes en las zonas marinas teniendo en cuenta las matrices agua, sedimento y peces

Metodología

Área De Estudio. Ubicación Geográfica

El departamento de La Guajira se localiza en la parte más septentrional de la República de Colombia, sobre una península y está integrado a la Región Caribe. Limita al norte y al occidente con el mar Caribe, al oriente con la República Bolivariana de Venezuela y el Golfo de Venezuela, al sur con el Departamento del Cesar y al suroccidente con el Departamento del Magdalena (Figura 1).



Figura 1. Mapa de ubicación del departamento de La Guajira. Colombia.

Este departamento está conformado por serranías de baja altura ubicadas al norte, dentro de las que se encuentran la Serranía de La Macuira y por grandes planicies en el centro abarcando la mayor parte del territorio., dichas planicies se encuentran limitadas al oriente y al occidente por el mar y por dos cadenas montañosas al sur, la primera cadena es conocida como la Sierra Nevada de Santa Marta y la segunda como Montes de Oca, la cual corresponde a las estribaciones de la cordillera oriental y de la cual hace parte la Serranía del Perijá.

Desde el punto de vista astronómico, La Guajira se localiza entre los 10 grados 23 minutos y 12 grados 28 minutos de Latitud Norte y los 71 grados 06 minutos y 73 grados 39 minutos de longitud oeste del Greenwich. El departamento ocupa una extensión aproximada de 20.669,6 Km². A pesar de encontrarse en la zona intertropical con variaciones mínimas de temperatura durante todo el año, su localización particular hace el departamento presente características geológicas, geomorfológicas, edáficas, climáticas, ecológicas, sociales y culturales muy particulares que lo diferencian notablemente con otros departamentos del país. Según su división política el departamento de La Guajira cuenta con 15 municipios, 44 corregimientos y 69 inspecciones de policía.

El Clima: Desde el punto de vista geológico esta región de Colombia, es el resultado de la interacción de las placas Caribe y Suramérica, generando tres grandes ambientes geológicos separados entre sí por grandes sistemas de fallas, las más antiguas de dirección N-NE y las más recientes con dirección E-W. El clima depende de eventos astronómicos y geográficos muy marcados que generan ambientes climáticos contrastantes; el movimiento de las corrientes marinas cálidas en la costa Norte, la intensidad de los vientos alisios del noreste, aunado a la presencia de cadenas montañosas en el sur que detienen los vientos, han producido una gran diversidad de climas dependiendo de la altura, que se caracterizan primero por ser muy cálidos y secos en la mayor parte de su extensión y por ser muy constantes y con pocas variaciones dentro del año.

El comportamiento de la precipitación está regido por el movimiento de los vientos ya que a su paso por las serranías bajas del norte y por las grandes planicies, generan acentuadas condiciones de sequedad y aridez y al encontrarse de frente con las cadenas montañosas de la Sierra Nevada, generan condiciones de mayor precipitación, dando como resultado un panorama

en donde la pluviosidad aumenta de noreste a suroeste con valores promedios anuales que van entre 200 mm hasta cerca de 2000 mm al norte, en la Sierra Nevada de Santa Marta.

El departamento presenta régimen de precipitaciones de tipo Bimodal, con dos períodos húmedos en Abril a Junio y de Septiembre a Diciembre, siendo el período más húmedo el des segundo semestre y Julio el mes más seco del año. Presenta 14 tipos de climas: Cálido Arido (c-A), Cálido Semiarido (c-SA), Cálido muy seco (c-MS), Cálido Seco (c-S), Cálido Húmedo (c-H), Templado muy seco (t-MS), Templado Seco (t-S), Templado Húmedo (t-H), Frío Seco (f-S), Frío Húmedo (f-H), Muy frio seco (mf-S), muy frio húmedo (mf-H), Subnival muy húmedo (s-MH) y Nival (N).

Geología: El departamento muestra una gran diversidad de suelos que se pueden categorizar desde muy jóvenes, jóvenes, maduros y viejos con diferente profundidad. De manera general en la región se presentan. Suelos de montaña, suelos de lomerío, suelos de piedemonte, suelos de planicie y suelos de valles. El departamento se caracteriza por presentar numerosas reservas minerales, las cuales se distribuyen a lo largo de todo el territorio y son explotadas en muchos casos de forma artesanal y poco racional. Según al grupo a que pertenecen, los minerales que se encuentran en esta región se clasifican en: Grupo I: Metales y minerales preciosos (oro), Grupo II: Metales básicos (Cobre, Hierro, magnetita, Níquel), Grupo V: Minerales industriales (yeso, barita, bauxita, sal), Grupo VI: Minerales energéticos (carbón mineral), Grupo VII: Materiales de construcción (caliza, arcilla, mármol, material de arrastre).

Hidrogeología: La hidrografía del departamento se divide en 18 cuencas hidrográficas que se distribuyen por toda el área del departamento. Cada una de estas cuencas tiene, dependiendo de la longitud de su cauce principal el número de tributarios y del área que abarca, una representatividad dentro del departamento. Las cuencas hidrográficas son: Cuenca del río

Palomino, Cuenca del río San Salvador, Cuenca del río Ancho, Cuenca del río Rincón Mosquito, Cuenca del río Cañas, Cuenca del río Maluisa, Cuenca del río Jeréz, Cuenca del río Tapias, Cuenca del río Ranchería, Cuenca del río Camarones o Tozarrazón, Cuenca río Cesar, Cuenca del río Carraipía.

Aspecto Social y ambiental: Para esta región y como en todos los demás departamentos de Colombia, para las sociedades rurales y urbanas establecidas, el suelo y el clima son los principales agentes naturales que intervienen su sostenibilidad como cultura, en su producción agropecuaria como fuente de fibra y alimento y en la satisfacción de sus necesidades de agua.

La identificación de zonas de vida al interior del departamento se basa en la clasificación propuesta por Holdridge, quien empleó los parámetros climáticos de biotemperatura y precipitación para determinar unidades homogéneas con elementos naturales indicativos como la vegetación. En La Guajira se 15 formaciones vegetales correspondientes a dicha clasificación las cuales son: Matorral desético subtropical (md-ST), Monte espinoso subtropical (me-ST), Bosque muy seco tropical (bms-T), Bosque seco tropical (bs-T), Bosque seco subtropical (bs-ST), Bosque húmedo tropical (bh-T), Bosque húmedo subtropical (bh-ST), Bosque húmedo premontano (bh-PM), Bosque muy húmedo premontano (bmh-PM), Bosque húmedo montano bajo (bh-MB), Bosque muy húmedo montano bajo (bmh-MB), Bosque pluvial montano (bp-M), Páramo pluvial subnival (pp-SN), Tundara pluvial nival (tp-N) y Nival (N). De acuerdo con Conservación Internacional, la biodiversidad del Departamento de La Guajira es bastante desconocida para la ciencia por lo tanto no se ha acopiado muy poco material de referencia que haya sido depositado en los museos de historia natural del país y el mundo. La comunidad de mamíferos podría estar conformada por cerca de 147 especies, repartidas en 12 órdenes, 35

familias y 102 géneros. La avifauna está compuesta por 535 especies distribuidas en 21 órdenes y 65 familias (Corpoguajira, 2012).

Sitios De Muestreo

Los sitios de muestreo correspondieron a las playas de las comunidades de Dibulla, Camarones, Riohacha, Mayapo, Manaure y El Cabo de La Vela. En cada sitio se determinaron dos estaciones de muestreo definidas como un factor fijo, puesto que fueron escogidas por sus condiciones particulares de zonas de playas comúnmente utilizadas por la comunidad tanto del orden local, nacional e internacional. La desembocadura de ríos fue otro factor influyente en la definición y escogencia de los sitios de muestreo. (Figura 2).

Las muestras fueron tomadas durante cuatro campañas de muestreo, dos en época de sequía y dos en época de lluvias, en el período de Marzo a Noviembre del 2015.

Tratamiento De Muestras

Muestras de Agua. Para el análisis se tomaron 500 mL de muestra mixta formada por tres submuestras colectada a diferentes profundidades, una aproximadamente a 20 cm del fondo, otra a la mitad de la columna de agua y la última, 10 cm desde la superficie. Estas fueron colectadas con una botella muestreadora de fondo horizontal y almacenadas en frascos de polietileno previamente lavados con una solución al 5% de HNO_3 y enjuagados con agua desionizada. Las muestras fueron acidificadas con HNO_3 hasta pH 2,0 y refrigeradas a 4,0 °C (APHA, 2012), para luego ser transportadas al laboratorio. El muestreo para el análisis fisicoquímico será realizado de la misma manera, pero sin acidificación. El número de réplicas para cada muestra de agua fue de tres (3).



Figura 2. Estaciones de muestreo en la zona de estudio. Playas de La Guajira. (Fuente: Elaboración Propia).

Muestras de Sedimentos: En cada estación fueron colectadas las muestras tratando de cubrir la zona frecuentada por las especies ícticas, y para cada muestra se recolectaron tres submuestras de sedimentos distribuidas cada una en un punto cardinal, a partir del punto de referencia tomado con un GPS y a un radio de 2m; con el objeto de obtener una única muestra compuesta en cada estación y representativa del ecosistema. Las muestras de sedimentos se tomaron en los primeros 5 cm de capa superficial con una draga tipo Van Veen, de la cual solo se colectó la parte central de la muestra de sedimento, para evitar una posible contaminación de la muestra con las paredes de la draga. Las muestras fueron transportadas al laboratorio en bolsas de polietileno previamente rotuladas y lavadas, luego secadas en bandejas plásticas a 40°C y tamizadas por una malla de Nylon de 50 μm .

Para la determinación de las concentraciones totales de los metales en sedimentos, se tomó una muestra de un gramo (peso seco) y se adicionó 10 mL de una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico en relación de 6:2 durante 2 horas o hasta su digestión completa.

Peces. Los peces colectados corresponden a la especie pargo rojo (*Lutjanus campechanus*) dada su mayor importancia comercial. Esta especie corresponde a un pez de arrecife encontrado en las costas de los océanos Atlántico y Pacífico, en América, que comúnmente habita en profundidades de entre 10 y 67 metros (30 a 200 pies), pero en ocasiones puede encontrarse hasta una profundidad máxima de 100 m (300 ft). Se queda relativamente en el fondo, y habita los fondos rocosos de los arrecifes (Montemayor, 2007).

La recolección de los peces fue realizada en forma conjunta con los pescadores de las poblaciones ribereñas de las playas, utilizando redes. Una vez capturados, los especímenes fueron identificados, medidos y pesados, luego colocados en bolsas plásticas y almacenadas en hielo para su transporte al laboratorio. Se tomaron cuatro individuos por sitio (total de 24), para minimizar los errores que introduce las diferencias de tallas, el estado de desarrollo gonadal, estado alimenticio y el sexo, principalmente. Las especies recolectadas correspondieron a adultos de tamaño entre 20-30 Cm y 0,450 Kg en promedio de peso.

Para la determinación de la concentración de metales pesados se tomaron aproximadamente 5 g de hígado y riñón, obtenidas durante la necropsia. Estas muestras se deshidrataron hasta peso seco en una estufa a 60°C durante 24h, para poder ser maceradas con la ayuda de un mortero de ágata y se almacenaron en bolsas de plástico adecuadamente rotuladas a una temperatura de -20° C, hasta su tratamiento en el laboratorio y para luego ser fraccionadas en sub-muestras.

Para la digestión de las muestras, se tomó una submuestra de 0,5 g de cada muestra pulveriza y colocadas dentro de tubos de ensayos de 50mL de capacidad bajo campana de extracción. A

cada muestra de 0,5 contenida en los tubos se le adicionaron 3mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3 al 65 %), y 1 mL de ácido perclórico concentrado (HClO_4 al 72%). Esta metodología se basa en la destrucción del grueso de la materia orgánica de las muestras por “mineralización húmeda” con la mencionada mezcla de ácidos. Con ayuda de un vaso de precipitado de 600 mL, se colocaron los tubos sobre una plancha de calor controlando la temperatura hasta que se alcanzara un máximo de $110 \pm 10^\circ \text{C}$ en campana de extracción. Durante las primeras horas de digestión bajo campana se agitan los tubos cada 30 minutos. El proceso concluye al observarse un cambio en la coloración del extracto final de 1 ml (viraje de color amarillo oscuro a amarillo claro o incoloro) (Panbianco, 2011). Los extractos se guardaron en viales de 40 mL hasta su posterior análisis.

La conversión de los resultados de la concentración de metales reportados a mg/Kg de tejido se realizó teniendo en cuenta la siguiente fórmula (Manjarrez *et al.*, 2008):

$$\text{Ppm} = \frac{\text{Concentración del metal mg/L} \times 0,025\text{L}}{\text{g de tejido deshidratado}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1\text{Kg}} \quad [1]$$

Análisis De Las Muestras

- Muestras de agua: Se determinaron los parámetros de temperatura, pH, Oxígeno Disuelto, Conductividad eléctrica, salinidad, Turbidez, Potencial Redox, Nitrato, Amonio, Fosfato y metales (Cr, Cd, V, Hg, Pb, Fe, Ni, Zn, Cu).
- Muestras de sedimento: Se determinaron los parámetros de pH, Potencial Redox, Materia Orgánica, Nitrato, Amonio, Fosfato por medio del equipo Espectrofotometro UV-VIS HACH DR 5000 y metales (Cr, Cd, V, Hg, Pb, Fe, Ni, Zn, Cu)
- Peces: Metales (Cr, Cd, V, Hg, Pb, Fe, Ni, Zn, Cu).

Los metales fueron determinados por medio del equipo Espectrofotometro de Absorción Atómica ICE 3500 Thermo Scientific con corrección de fondo Zeeman y lámpara de deuterio

D2. Las metodologías utilizadas fueron: Horno de grafito con corrección Zeeman FAAS (Cr, Pb, Cd, V), llama FLAAS (Ni, Fe, Zn, Cu) y Vapor Frio CVAAS (Hg). Las condiciones de operación se indican en la Tabla 7.

Tabla 7.

Condiciones de operación para el análisis de metales por espectrofotometría de absorción atómica.

Metal	Curva de Calibración	No de réplicas	Modo de medida	Longitud de onda (nm)	Rendija (nm)	Corrección de fondo	R	LDM	LQM
Cr µg/L	0,5 - 4,0	2	AP-T	357,9	0,5	Zeeman	0,9992	0,5	1,3
Pb µg/L	0,5 - 4,0	2	AP-T	217	0,2	Zeeman	0,9973	0,4	1,1
Cd µg/L	0,1 - 3,0	2	AP-T	228,8	0,2	Zeeman	0,9984	0,1	0,28
V µg/L	0,8 - 5,0	2	AP-T	318,5	0,2	Zeeman	0,9991	0,6	1,7
Ni mg/L	0,05 - 4,0	3	C	232	0,1	LD	0,9993	0,05	0,12
Cu mg/L	0,01 - 3,0	3	C	324,8	0,5	LD	0,9996	0,01	0,03
Fe mg/L	0,1 - 3,0	3	C	248,3	0,2	LD	0,9978	0,1	0,26
Zn mg/L	0,02 - 4,0	3	C	213,9	0,2	LD	0,9984	0,01	0,027
Hg µg/L	0,14 - 2,0	2	C	253,7	0,5	LD	0,9967	0,14	0,40

AT-P = Altura de Pico-Transito, C = Continuo, LD = Lámpara de Deuterio D2

Los análisis fueron realizados siguiendo las técnicas y las metodologías descritas en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WEF. Washington, 2012, y el IGAC (2006), que se describen en la Tabla 8.

Tratamiento Estadístico De Los Datos

Análisis de la información.

Para el análisis e interpretación de los datos, tanto de aguas como sedimentos, se utilizaron una serie de procedimientos estadísticos y gráficos mediante el software IBM SPSS Statistics Base versión 21, los que se describen a continuación.

Análisis estadístico descriptivo.

La estadística descriptiva, corresponde a un análisis básico de la información, los parámetros estadísticos utilizados en este estudio son la media, mediana, desviación estándar, máximo y mínimo. El análisis estadístico descriptivo fue utilizado tanto para aguas como para sedimentos.

Análisis de la distribución de los datos.

Para el uso correcto de los parámetros estadísticos y de las técnicas de análisis multivariado, es primordial que los datos presenten una distribución normal. Aquellos datos que no presenten dicha distribución, se les aplicó una transformación logarítmica (Lepeltier, 1969). Para determinar la distribución de los datos se llevaron a cabo diversos análisis gráficos y test estadísticos, los cuales se detallan a continuación:

Tabla 8.

Métodos y referencias de los análisis físico-químicos en las muestras de agua marina, sedimento y peces.

Parámetro	Método Analítico
Temperatura del agua (°C)	Medición sensor de conductividad
pH	Medición electrométrica con electrodo combinado a sonda portátil; Standard Methods No 4500-H
Potencial Redox (mV)	Medición electrométrica con electrodo combinado de Ph
Oxígeno Disuelto (mg/L)	Medición en campo con electrodo
Conductividad (µS/cm)	Medición electrométrica con electrodo acoplado a sonda
Salinidad (gr/L)	Medición electrométrica con electrodo acoplado a sonda de conductividad
Turbidez (NTU)	Nefelométrico 2130 B
Nitrato (µg/L)	Método de reducción con cadmio y reacción con la sulfanilamina-Espectrofotometría a 543 nm
Fosfato (µg/L)	Método de ácido ascórbico - Espectrofotometría a 883 nm
Amonio (µg/L)	Método de azul de indofenol-Espectrofotometría a 640nm
Materia Orgánica	Ignición de 2,0 g de sedimento en un horno a 450°C para 4 h (Coquery and Welbourn, 1995).
Metales (Ni, Cu, Fe, Zn, Pb, Cr, V, Cd, Hg) (mg/L)	CVAAS, GFAAS, FLAAS

- Histogramas. Los histogramas permiten visualizar una aproximación a la distribución a la que se ajustan los datos al comparar la curva en cuestión con la distribución que presentan éstos. Estos fueron obtenidos para agua y los sedimentos.
- Análisis de datos atípicos. Este análisis se realizó para los sedimentos a través de los gráficos tipo “boxplots”. La existencia de los datos atípicos, puede deberse a errores en el procedimiento, es decir, a una falta al introducir o catalogar los datos, o simplemente pueden ser un indicador de un evento especial (Lévy & Varela, 2003).

La caja representa el 50% de los datos centrales del total, y la línea que atraviesa la caja corresponde a la mediana. Los límites superior e inferior, de la caja corresponden al 25% de los datos (2° cuartil y 3° cuartil) sin considerar el dato atípico. Aquellos datos que se encuentran fuera de la caja correspondiente a cada parámetro son considerados atípicos.

Análisis multivariado.

En la realización de este trabajo se hizo uso de técnicas de análisis multivariado, las que se utilizan cuando se trabaja sobre colecciones de datos en las cuales hay muchas variables implicadas, permitiendo medir y explicar el grado de asociación existente entre los diversos parámetros.

- Coeficiente de correlación de Pearson. El coeficiente de correlación de Pearson (r) cuantifica el grado de la relación lineal entre dos variables. Dicho coeficiente oscila entre -1 y $+1$. Un valor de $+1$ indica una correlación lineal positiva perfecta, mientras que un valor próximo a cero indica que no hay relación lineal entre las dos variables y una correlación de valor negativo indica la relación inversa entre las variables.
- Análisis Cluster. Es una técnica cuya idea básica es agrupar un conjunto de observaciones en un número dado de clusters o grupos, con respecto a algún criterio de selección

predeterminado. Las observaciones dentro de cada grupo (conglomerado), son similares entre sí (alta homogeneidad interna) y diferentes a los objetos de los otros conglomerados o clusters (alta heterogeneidad externa).

Los pasos para llevar a cabo el análisis de Cluster son en primer lugar la formulación del problema; selección de una medida de similitud, la cual permitirá evaluar las diferencias y similitudes entre las observaciones; estandarización de datos que evita que las variables con una gran dispersión tengan un mayor efecto en la similaridad; determinación de número de clusters a considerar y finalmente la interpretación de los clusters o conglomerados.

Las muestras fueron comparadas mediante el método de vinculación Ward y la distancia Eucladiana para medidas similares, combinación que se ha visto es efectiva para producir los grupos más distintivos (Güler *et al.* 2002; Thyne *et al.* 2004).

- **Análisis de Componentes Principales.** Es una técnica estadística de síntesis de la información o reducción de la dimensión (número de variables), con la finalidad de reducir las variables a un menor número perdiendo la menor cantidad de información posible. Los nuevos componentes principales o factores serán una combinación lineal de las variables originales, y además serán independientes entre sí (Baró & Alemany, 2000; Peña Sánchez de Rivera, 1987; Johnson, 1996; Martín- Guzmán, 1991).

El análisis de componentes principales tiene sentido si existen altas correlaciones entre las variables, ya que esto es indicativo de que existe información redundante y, por tanto, pocos factores explicarán gran parte de la variabilidad total.

La elección de los factores se realiza de tal forma que el primero recoja la mayor proporción posible de la variabilidad original; el segundo factor debe recoger la máxima variabilidad posible no recogida por el primero, y así sucesivamente. Del total de factores se elegirán aquéllos que

recojan el porcentaje de variabilidad que se considere suficiente. A éstos se les denominará componentes principales.

Una vez seleccionados los componentes principales, se representan en forma de matriz. Cada elemento de ésta representa los coeficientes factoriales de las variables (las correlaciones entre las variables y los componentes principales). La matriz tendrá tantas columnas como componentes principales y tantas filas como variables. El criterio usado para la determinación de los componentes que mejor explican la variabilidad es el de Kaiser, y además se consideró una rotación tipo Varimax.

Cálculo De Indicadores

Para complementar el análisis de los sedimentos, a través de referencias de calidad ambiental y concentraciones mundiales de sedimentos, se determinó el índice de Enriquecimiento (IE) y el índice de Geoacumulación (Igeo), los cuales se describen a continuación.

Índice de Enriquecimiento (IE)- Factor de Enriquecimiento (FE).

Este índice permite evaluar el grado de contaminación por enriquecimiento de metales traza calculando la proporción entre el valor de la muestra de sedimento y el valor de referencia o criterios de riesgos (Ávila *et al.*, 2008).

$$IE = \text{concentración metal muestra} / \text{concentración de referencia} \quad [2]$$

Los factores de enriquecimiento de los elementos presentes en el sedimento, con respecto a la concentración existente en la corteza terrestre, se suelen calcular con el fin de identificar las posibles fuentes y la contribución de actividades antrópicas a los niveles de metales en los ecosistemas acuáticos. Si el valor del factor de enriquecimiento es cercano a la unidad, el elemento presenta un origen predominantemente de la corteza terrestre.

Elementos como el Al, Si, Ti, Fe se usan comúnmente como elemento de referencia para el cálculo de los factores de enriquecimiento, debido a que son muy abundantes en la corteza terrestre y no son significativamente afectados por la contaminación. En el presente estudio, para estimar dichos factores se utilizó como referencia el Fe y la concentración en la corteza terrestre continental superior se tomó de Taylor (1964); estableciéndose 4 niveles de enriquecimiento con respecto al back-ground: 1) Elementos empobrecidos ($FE < 1$), 2) Elementos débilmente enriquecidos ($1 < FE < 2$), 3) Elementos enriquecidos ($2 < FE < 10$), 4) Elementos fuertemente enriquecidos ($FE > 10$). Un $IE > 1$ indica que la concentración de la muestra está por sobre el nivel aceptable.

Índice de geoacumulación (Igeo).

El índice de Geoacumulación permite estudiar la influencia de la contaminación antropogénica en los sedimentos en el área de estudio. El índice de geoacumulación (Igeo) fue calculada por medio de la ecuación de Müller (1979):

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \frac{C_n}{1,5 B_n} \quad [3]$$

Dónde:

Cn: es la concentración media del elemento muestreado.

Bn: es el contenido promedio en sedimentos (Tabla 9).

El valor 1,5 corresponde al factor de corrección en estudios anteriores (Taylor, 1993)

En la Tabla 10 se especifica la clasificación del índice. La mayor clase (6) refleja un enriquecimiento de 100 veces de un elemento dado, y 0 refleja la concentración natural (background).

Tabla 9.
Valores Bn según media de referencia Bowen

Metal traza	Niveles bases (mg/Kg)
Cobre	45
Zinc	95
Plomo	20
Cadmio	0,3
Níquel	68
Cromo	90
Vanadio	130
Mercurio	0,4

Fuente: Bowen (Turekian & Wedepohl, 1961)

Tabla 10.
Clasificación del Índice de Geoacumulación (*I_{geo}*)

Clase de <i>I_{geo}</i>	Valor del <i>I_{geo}</i>	Grado de contaminación
0	$I_{geo} < 0$	No contaminado
1	$0 \leq I_{geo} < 1$	No contaminado o contaminado moderadamente
2	$1 \leq I_{geo} < 2$	Moderadamente contaminado
3	$2 \leq I_{geo} < 3$	De moderado a severamente contaminado
4	$3 \leq I_{geo} < 4$	Severamente contaminado
5	$4 \leq I_{geo} < 5$	Severa a extremadamente contaminado
6	$5 \leq I_{geo}$	Extremadamente contaminado

Factor de Bioacumulación (BFC).

Este se define como la concentración de una sustancia en los tejidos de un organismo, dividido por su concentración en un medio ambiental en situaciones en las que está expuesto el organismo y su alimentación (es decir, lo que representa para la exposición sobre la cadena alimentaria, así como la absorción química directa).

El factor de bioacumulación (BCF) fue calculado mediante la fórmula propuesta por Mountouris *et al.*, (2002), teniendo en cuenta que la toxicidad de estos metales para los organismos acuáticos depende de la disponibilidad de ellos en el medio y de la capacidad de los organismos para asimilar metales directamente de la ingesta de partículas de sedimento (Amiard *et al.*, 2007):

$$BFC = C_{\text{biota}}/C_{\text{sedimento}} \quad [4]$$

La concentración (C) en la biota corresponde al promedio de cada metal en todos los organismos analizados en cada sector de estudio.

Resultados Y Discusión

Aguas Marinas Y Sedimento

Variables fisicoquímicas.

Los valores promedio de los parámetros físicos y químicos de las aguas marinas en los distintos sitios de muestreo se indican en la Tabla 11. En la Tabla 12 se presentan los valores promedio de los parámetros químicos del sedimento.

Tabla 11.

Valores promedio de los parámetros físicos y químicos de las aguas marinas en las zonas de playas turísticas de La Guajira.

Sitio	T (°C)	pH	Sal (g/L)	Cond (μS/cm)	Turbidez (NTU)	OD (mg/L)	Eh (mV)
Dibulla	25,9	8,21	37,37	56687,5	63,06	6,70	-79,57
Camarones	26,1	8,24	37,70	56437,5	177,47	7,01	-85,47
Riohacha	26,4	8,17	38,37	57212,5	110,52	5,86	-91,60
Mayapo	25,8	8,21	38,20	57375,0	29,70	5,63	-78,70
Manaure	25,6	8,16	38,22	57075,0	32,07	6,54	-90,30
Cabo de La Vela	26,7	8,08	37,22	60275,0	7,01	6,86	-79,35

Datos obtenidos del Laboratorio. (Fuente: Elaboración propia)

Tabla 12.

Valores promedio de los parámetros químicos del sedimento en las zonas de playas turísticas de La Guajira.

Sitio	pH	Eh (mV)	Materia Orgánica (%)
Dibulla	7,44	-45,64	4,09
Camarones	7,86	-13,86	0,97
Riohacha	8,17	-95,41	1,16
Mayapo	8,35	-10,65	1,73
Manaure	8,62	-35,01	0,38
Cabo de La Vela	8,65	-24,38	0,39

Datos obtenidos del Laboratorio. (Fuente: Elaboración propia)

La temperatura superficial de las aguas costeras fluctuó entre 25,5 y 26,8°C en las dos épocas lluviosa y seca, evidenciándose pocas variaciones. La variabilidad histórica que ha presentado la temperatura del agua en La Guajira y los cambios entre épocas climáticas son consistentes con la climatología y oceanografía de esta región, mostrando relación de la presencia estacional de los reconocidos eventos de surgencia causados por el movimiento de las masas de agua oceánicas (y los materiales en suspensión en ellas) con un cierto ángulo con respecto a la dirección del viento en la capa superficial (transporte Ekman) y la acción de vientos continentales del Caribe colombiano durante la época seca que causan disminución en la temperatura superficial del agua (Arévalo & Franco, 2008). Las aguas presentan buenas condiciones de oxigenación en un rango de 4,61 a 7,30 mg/L de oxígeno disuelto, dónde el mínimo valor de 4,61 mg/L se midió en Riohacha y el más alto se obtuvo en la playa del Cabo de La Vela. Todos los sitios presentan valores óptimos de oxígeno disuelto para la preservación de la flora y la fauna de los ecosistemas de la zona, ya que estos fueron superiores al límite mínimo permisible nacional de 4 mg/L (Minsalud, 1984).

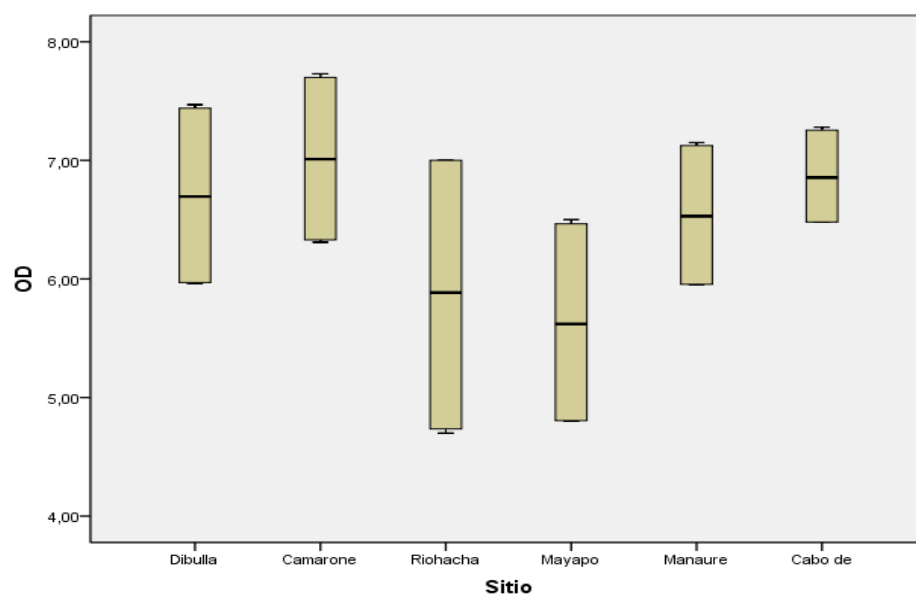


Figura 3. Variación de la concentración de oxígeno disuelto (mg/L) en aguas superficiales de las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Los cambios observados en las concentraciones de oxígeno (Figura 3), se pueden explicar sobre la base de posibles procesos físicos de intercambio de la interfase aire-agua (Cifuentes *et al.*, 2003), de procesos fotosintéticos que ocurren a nivel de la superficie y en algunos casos de los movimientos turbulentos de las aguas que la enriquecen de gases y producen aumento del oxígeno en la capa superficial (Silva & Guerra, 2008).

Con respecto al pH, se observó, tanto en las aguas como el sedimento, que los valores no mostraron mayores cambios presentando un rango muy estrecho debido a la capacidad buffer del sistema carbonato/bicarbonato/ácido carbónico (Garbagnatti *et al.*, 2005) (Figura 4). El rango de valores en agua para el grupo de estaciones estuvo entre $8,18 \pm 0,11$; y entre $8,19 \pm 0,75$ para el sedimento.

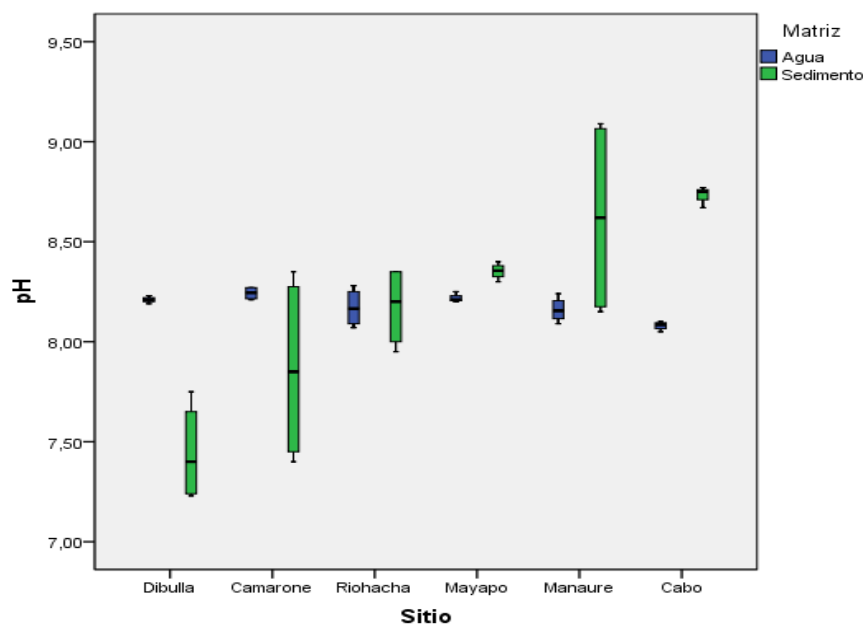


Figura 4. Variación del pH en aguas superficiales y sedimento de las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Los mayores variaciones se presentaron en Riohacha (mínimo 7,97, máximo 8,24 para agua y mínimo 7,95 y máximo 8,35 para sedimento) debido a su condición de zona de mezcla que denotan de una parte la intrusión salina y de otra los aportes de aguas fluviales en épocas de

lluvia, así como de aguas residuales, y especialmente del río Ranchería. El rango de pH que registraron las zonas de playas (8,08 - 8,24) son adecuados para la vida acuática en este tipo de aguas según la legislación nacional (6,5 – 8,5; (Minsalud, 1984) y dentro de los valores de referencia para la conservación de los arrecifes coralinos (7,6 – 8,4; Wild *et al*, 2011).

En el caso de la salinidad del agua, los valores presentaron rangos entre 36,3 y 38,6 g/L durante la época seca y entre 37,0 y 38,2 g/L en la época lluviosa. Se observó una tendencia temporal de la salinidad a aumentar en la época seca (Figura 5), comportamiento que pudo estar influenciado por la presencia estacional de los conocidos eventos de surgencia causados por transporte de Ekman y la acción de los vientos continentales en el Caribe Colombiano durante la época seca (Arévalo y Franco, 2008). Los cambios más notorios fueron observados en Riohacha atribuido al aporte del río Ranchería donde es propicio el proceso de mezcla y variación con un descenso de la salinidad en la época de lluvia con una tendencia general de aumento hacia la época seca.

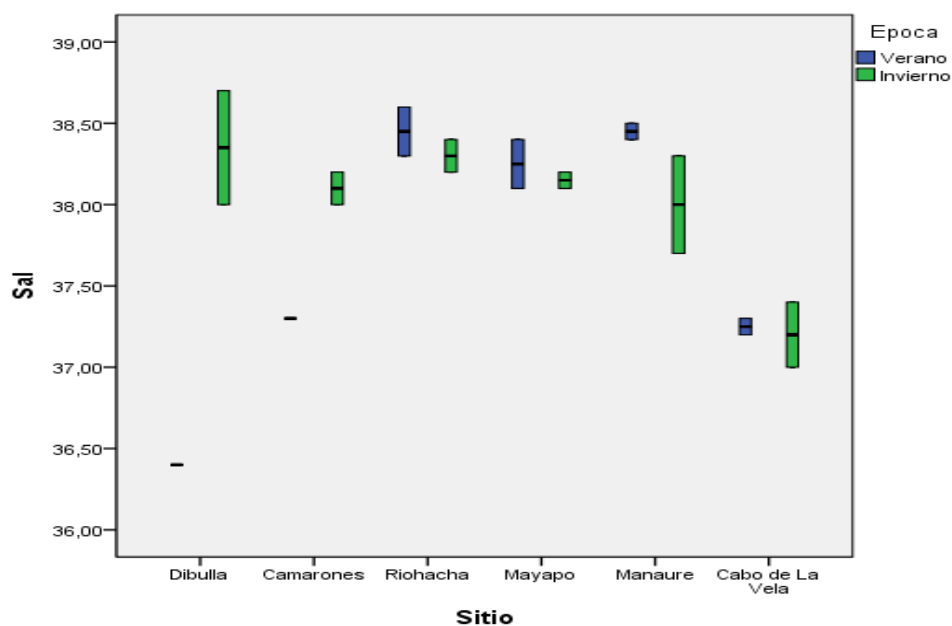


Figura 5. Variación temporal de la salinidad (g/L) en aguas superficiales de las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Nutrientes.

En la Tabla 13 se indican los valores de las concentraciones de los nutrientes ($\mu\text{g/L}$) en las aguas marinas y respectivamente en la Tabla 14 las del sedimento ($\mu\text{g/Kg}$) en las zonas de estudio.

Tabla 13.

Valores promedio de las concentraciones de los nutrientes ($\mu\text{g/L}$) en las aguas marinas de las zonas de playa turísticas de La Guajira.

Sitio	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{-3}
Dibulla	10,73	3,14	3,14	10,70
Camarones	18,53	9,31	14,62	19,69
Riohacha	12,48	1,03	0,74	4,93
Mayapo	0,36	1,47	1,43	12,65
Manaure	4,15	0,43	0,83	4,97
Cabo de La Vela	3,45	1,51	0,79	2,50

Datos obtenidos del Laboratorio. (Fuente: Elaboración propia)

Tabla 14.

Valores promedio de las concentraciones de los nutrientes ($\mu\text{g/Kg}$) en el sedimento de las zonas de playas turísticas de La Guajira.

Sitio	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{-3}
Dibulla	26,93	8,83	3,44	45,45
Camarones	32,22	6,19	2,22	64,86
Riohacha	50,30	1,29	2,61	11,37
Mayapo	37,54	2,62	2,43	19,48
Manaure	35,35	17,36	3,36	160,41
Cabo de La Vela	44,30	4,40	0,24	9,84

Datos obtenidos del Laboratorio. (Fuente: Elaboración propia)

El nitrógeno inorgánico disuelto (NID) analizado en este estudio, corresponde a la sumatoria del nitrógeno en las formas de amonio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) y nitrato (NO_3^-), estas variaciones

se muestran en la Figura 6 para el caso de aguas marinas y en la Figura 7 para el sedimento. De acuerdo a los resultados el NID osciló en el agua marina entre 11,34 y 11,59 $\mu\text{g/L}$ en la época seca y entre 17,52 y 17,77 $\mu\text{g/L}$ en la época de lluvia. No se encontró variación temporal significativa entre las dos épocas de muestreo ($p>0,05$), pero si variación en los tipos de agua según los sitios, especialmente en Dibulla, Camarones, Riohacha y Mayapo, mostrando el aporte de nutrientes llevados al mar por la escorrentía de aguas superficiales de las cuencas de los ríos Jerez, Tapias, Tomarrazón, Ranchería. Las altas proporciones de NH_4^+ tanto en el agua como en el sedimento, encontradas en las estaciones de Dibulla, Camarones y Riohacha muestran que la fuente de afectación podría ser de tipo orgánico. La mayor presencia de NH_4^+ en sedimento que en el agua (Figura 8) es evidencia del impacto de los centros poblados sobre la calidad del agua marino costera. Los mayores valores de NH_4^+ se encontraron en las playas de Camarones y Riohacha, donde descargas de aguas residuales domésticas y la influencia de los ríos aportan fuentes de nitrógeno a estos cuerpos receptores.

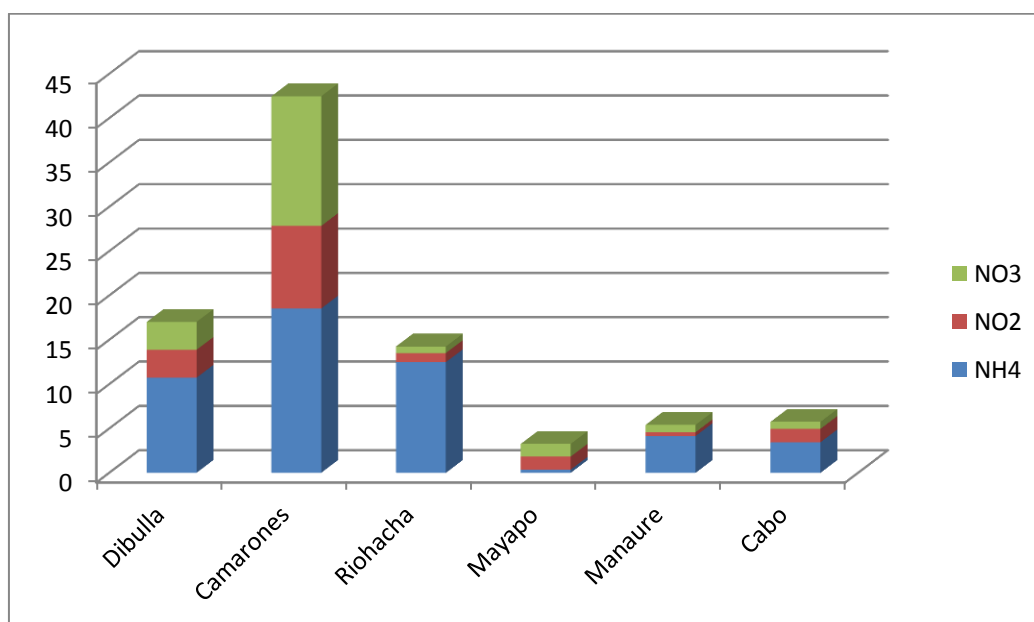


Figura 6. Variación de los niveles del nitrógeno inorgánico disuelto - NID ($\mu\text{g/L}$) en las aguas marinas de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración Propia).

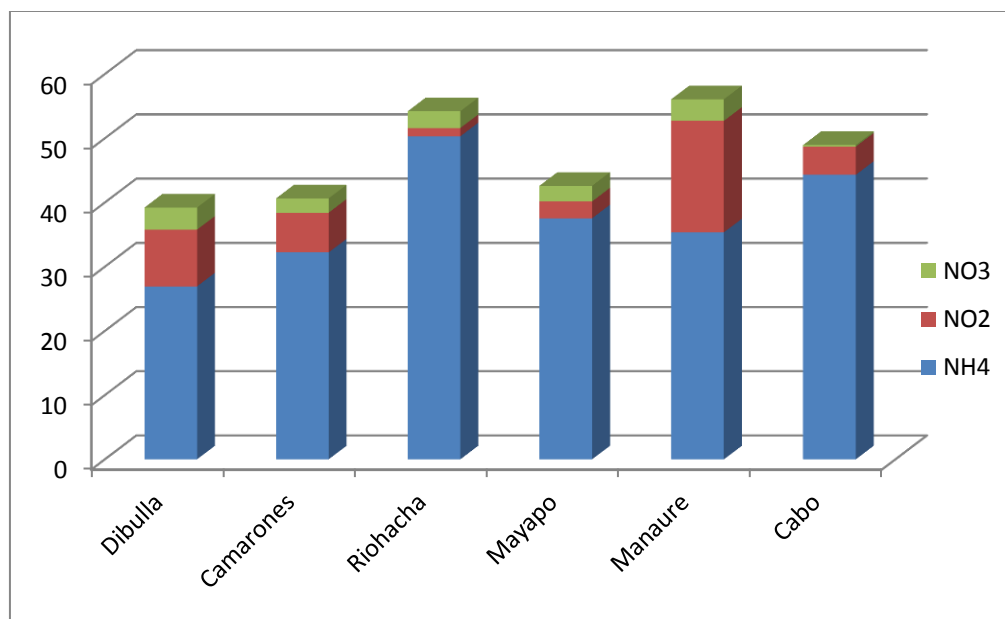


Figura 7. Variación de los niveles del nitrógeno inorgánico disuelto- NID ($\mu\text{g/Kg}$) en el sedimento de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

En cuanto al Fósforo Reactivo Soluble (FRS), también conocido como fósforo inorgánico disuelto, o simplemente ortofosfato, se presentaron los registros más altos en las zonas de Dibulla, Camarones y Mayapo debido a la influencia de las escorrentías de la cuenca de los ríos. El análisis histórico demuestra que los mayores aportes de FRS a la zona costera de La Guajira vienen a través de los ríos y aumentan generalmente en las épocas de lluvia. Según los datos promedio el río Ranchería trae el mayor aporte promedio ($138,9 \pm 78\mu\text{g/L}$), seguido de los ríos Palomino ($79,2 \mu\text{g/L}$) y Cañas ($34,7 \mu\text{g/L}$), debido al lavado del suelo y al escurrimiento de fertilizantes en las temporadas de altas precipitaciones (Vivas-Aguas *et al*, 2012).

La principal fuente de nutrientes en las aguas de la zona costera de La Guajira, es principalmente causada por los vertimientos de aguas servidas (PNUMA, 2009) o la descarga de los ríos. En La Guajira los servicios públicos de agua potable y alcantarillado, presentan una cobertura media de 51,6% en acueducto y 38,9% en alcantarillado (SSPD, 2006), registrando una población de 353.123 habitantes en los municipios costeros según el censo de 2005 (Riohacha,

Manaure y Uribia; Steer *et al.*, 1997) significa que algo más de 215.000 personas carecen de servicio de alcantarillado y que por lo tanto disponen sus aguas residuales, en formas no convenientes hacia el entorno de dichas comunidades, involucrando la zona costera.

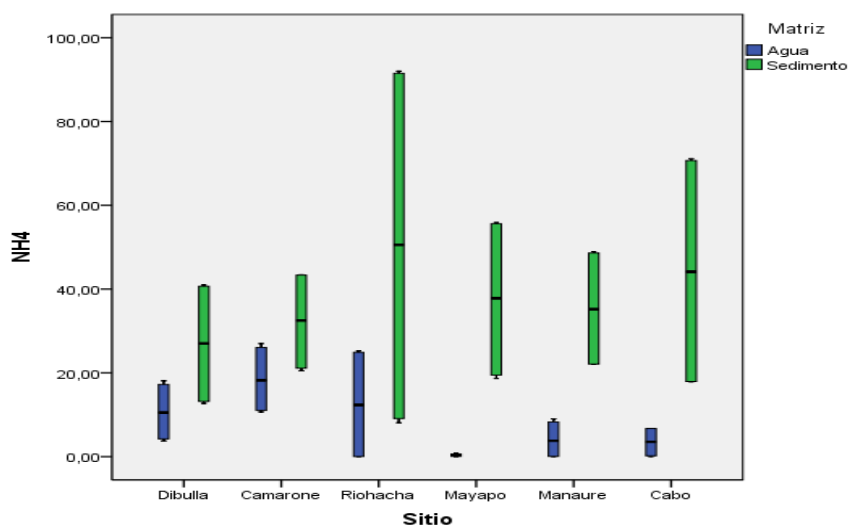


Figura 8. Variación de las concentraciones de NH_4^+ en el agua marina y sedimentos de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Con relación a la asociación de los parámetros en el agua marina, en la Figura 9, que corresponde a los análisis de rotación se indica que en el factor 1 las variables pH, OD, NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- estadísticamente corresponden a variables asociadas y dependientes. Se presentan correlaciones significativas entre el pH y nutrientes: NO_2^- (0,472), NO_3^- (0,464), y PO_4^{-3} (0,481), el OD y el NH_4^+ (0,504) y el PO_4^{-3} (0,542) y entre el NH_4^+ y NO_2^- (0,537), y el NO_3^- (0,431) (Tabla 15). De manera general se observa que para el proceso de nitrificación en estos ambientes acuáticos, se dispone de concentraciones de oxígeno disuelto mayores de 0,3 mg/L que garantiza la razón de difusión del oxígeno a las bacterias nitrificantes y se presentan valores de pH óptimo para este proceso, que oscila entre 8 y 9. Los límites de tolerancia mínimo y máximo oscilan entre 5,5 y 6,7 y entre 9,6 y 10,4, respectivamente.

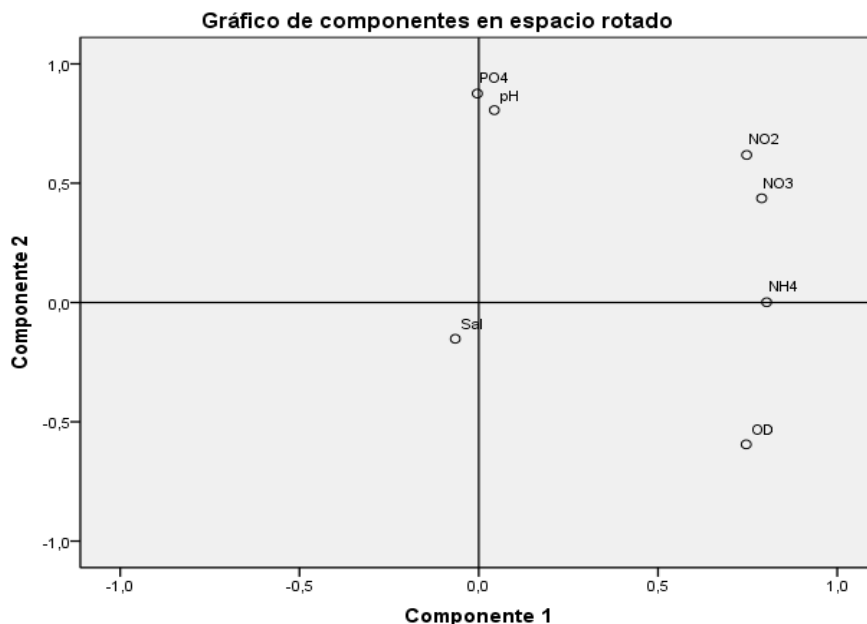


Figura 9. Matriz de factores rotados correspondiente a los parámetros químicos y nutrientes en aguas marinas en las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Tabla 15.

Matriz de correlación entre las variables físicas, químicas y nutrientes de las aguas marinas de playas turísticas de La Guajira.

	pH	Eh	OD	Cond	Sal	Turbidez	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³
pH	1									
Eh	0,047	1								
OD	-0,380	-0,168	1							
Cond	-0,620**	0,270	0,088	1						
Sal	0,144	-0,532**	-0,085	-0,135	1					
Turbidez	0,323	-0,276	0,167	-0,513*	0,004	1				
NH ₄ ⁺	-0,046	-0,213	-0,504*	-0,390	-0,013	0,720*	1			
NO ₂ ⁻	0,472*	0,130	0,179	-0,292	-0,152	0,461*	0,537**	1		
NO ₃ ⁻	0,464*	-0,098	0,336	-0,322	0,034	0,609**	0,431*	0,882**	1	
PO ₄ ⁻³	0,481*	0,394	-0,542**	-0,404	-0,368	0,362	0,161	0,531*	0,213	1

*La correlación es significativa al nivel 0.05 (bilateral)

** La Correlación es significativa al nivel 0.01 (bilateral)

De igual manera, para el caso del sedimento la asociación de los parámetros que se representan en la Figura 10, indica que en el factor 1 las variables pH, MO, NH₄⁺, NO₂⁻ y NO₃⁻ estadísticamente corresponden a variables asociadas y dependientes.

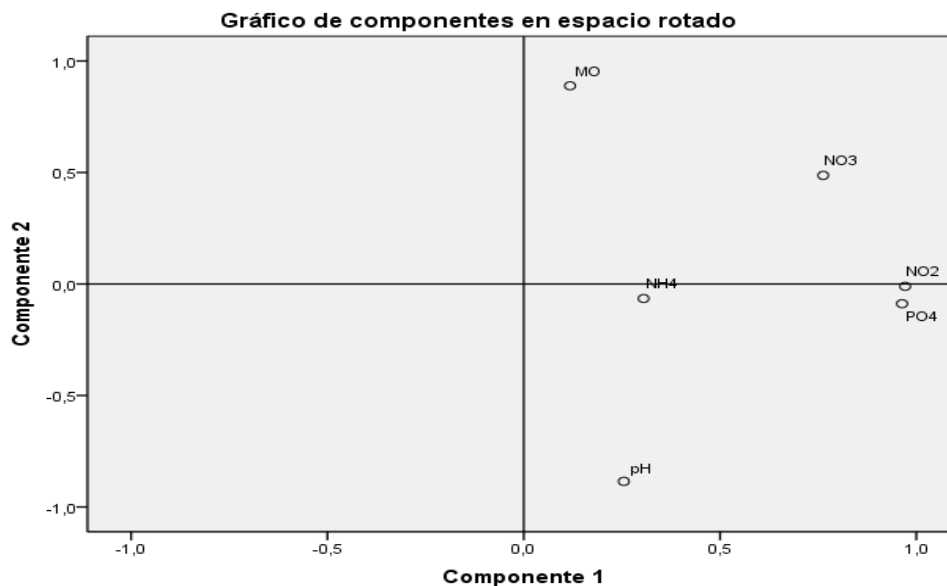


Figura 10. Matriz de factores rotados correspondiente a los parámetros químicos y nutrientes en el sedimento de las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Se presentan correlaciones significativas entre el pH y MO (0,618), entre la MO y el NO_3^- (0,433) y entre el NO_2^- con el NO_3^- (0,663) y con el PO_4^{-3} (0,973) (Tabla 16).

Tabla 16.

Matriz de correlación entre las variables químicas y nutrientes del sedimento de playas turísticas de La Guajira.

	pH	Eh	MO	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{-3}
Ph	1						
Eh	0,127	1					
MO	-0,618**	-0,062	1				
NH_4^+	0,230	-0,151	0,183	1			
NO_2^-	0,220	0,126	0,108	0,213	1		
NO_3^-	-0,215	-0,186	0,433*	0,089	0,663**	1	
PO_4^{-3}	0,255	0,127	-0,023	0,138	0,973**	0,662**	1

*La correlación es significativa al nivel 0.05 (bilateral)

** La Correlación es significativa al nivel 0.01 (bilateral)

Metales pesados.

Los valores promedio de los niveles de metales pesados ($\mu\text{g/L}$) en las aguas marinas en los distintos sitios de muestreo se indican en la Tabla 17. Los metales Níquel, Mercurio y Cobre

presentaron concentraciones por debajo del límite de detección: 0,05 mg/L para el Ni, 0,01 mg/L para el Cu y 0,14 µg/L para el Hg.

Tabla 17.

Valores promedio de los niveles de metales pesados (µg/L) en las aguas marinas de las playas turísticas de La Guajira.

Sitio	Cr	Pb	Cd	V	Fe	Zn
Dibulla	1,51	23,48	0,51	2,95	1800,0	100,0
Camarones	3,71	3,13	0,30	6,77	4175,0	375,0
Riohacha	1,88	56,14	0,21	2,10	100,0	125,0
Mayapo	1,17	8,60	0,42	2,41	4225,0	200,0
Manaure	1,80	4,55	0,22	61,42	100,0	250,0
Cabo de La vela	38,60	76,57	0,18	2,15	100,0	100,0
Promedio	8,11	28,74	0,31	13,0	1750,0	191,7

Datos obtenidos del Laboratorio. (Fuente: Elaboración propia)

Los valores promedio de los niveles de metales pesados (µg/Kg) en el sedimento de los distintos sitios de muestreo se indican en la Tabla 18.

Tabla 18.

Valores promedio de los niveles de metales pesados (µg/Kg) en sedimento de las playas turísticas de La Guajira.

Sitio	Cr	Pb	Cd	V	Fe	Zn	Ni	Cu	Hg
Dibulla	553,41	96,47	0,98	72,75	4426,8	630,0	260,0	100,0	0,15
Camarones	146,46	123,94	1,54	204,82	2381,4	560,0	100,0	70,0	0,23
Riohacha	85,72	54,61	1,19	46,44	644,8	250,0	80,0	50,0	0,27
Mayapo	278,64	72,91	1,57	335,25	629,2	360,0	80,0	40,0	0,22
Manaure	186,14	95,67	2,84	829,33	985,6	460,0	90,0	60,0	0,15
Cabo de La vela	1058,22	97,73	2,72	104,87	1860,7	360,0	1220,0	30,0	0,19
Promedio	384,76	90,22	1,81	265,58	1821,4	436,7	288,3	58,33	0,21

Datos obtenidos del Laboratorio. (Fuente: Elaboración propia)

Variación espacial de las concentraciones de metales en el área de estudio.

Para observar la variación espacial de los metales pesados en las estaciones de muestreo, se elaboraron gráficos. Además se realizó un análisis de varianza con el fin de encontrar diferencias entre los sitios de muestreo. Cabe resaltar que la dinámica de metales pesados entre las estaciones está sujeta a variaciones espaciales y temporales, como resultado de los cambios en la magnitud de la esorrentía terrestre, erosión del suelo y fuentes de contaminación metálica.

A continuación se muestra el comportamiento de cada metal en el área de estudio.

Distribución espacial del Cr. Los niveles de Cr encontrados oscilaron entre 0,5 y 148,34 $\mu\text{g/L}$, en el agua y 59,87 y 1429, 12 $\mu\text{g/Kg}$ en el sedimento. Las concentraciones de este metal en sedimento son mayores (casi 10 veces) con respecto al agua superficial (Figura11). El registro de las concentraciones son muy parecidas a lo largo de todas las estaciones, con una distribución poco homogénea, no encontrándose diferencias significativas entre las mismas ($p = 0,445$); sin embargo, los promedios más altos se determinaron en las estaciones de Dibulla, Camarones y El cabo de La Vela. Situación similar fue registrada por Vivas- Aguas, *et al* (2012) en su estudio sobre la costa de La Guajira, en el que se indica a Camarones como la zona de mayor concentración de Cr (4,83 $\mu\text{g/L}$), seguida de Dibulla-Palomino (2,24 $\mu\text{g/L}$). Las concentraciones de Cr en el agua superan el nivel establecido por la norma nacional de 10 $\mu\text{g/L}$ para el caso de aguas con fines de preservación de fauna y flora (MinSalud, 1984); sin embargo estas se encuentra por debajo de los niveles de riesgos para efectos agudos en aguas marinas referenciados en guías internacionales de 50 $\mu\text{g/L}$ (Conama, 1986).

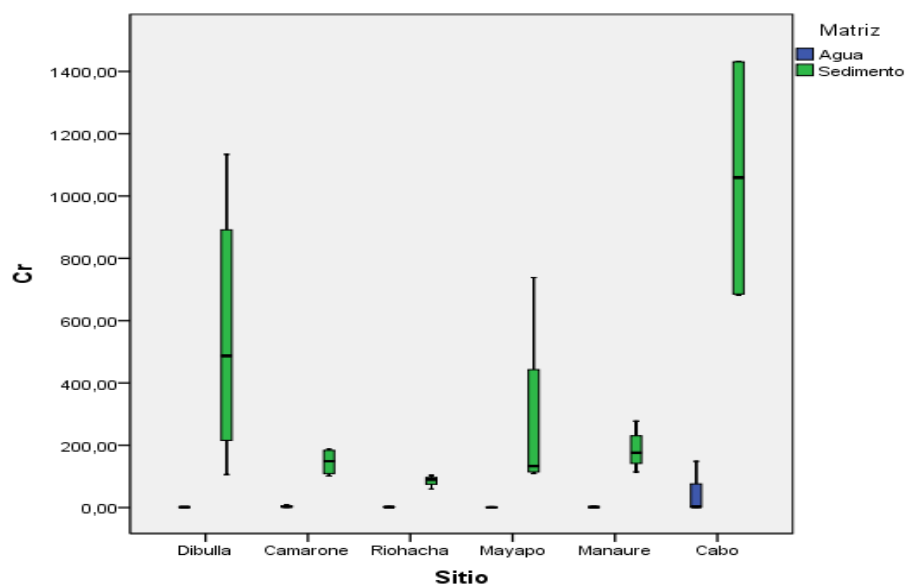


Figura 11. Variación de las concentraciones de Cr en las aguas marinas ($\mu\text{g/L}$) y sedimento ($\mu\text{g/Kg}$) de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Las concentraciones de Cr en sedimento se encuentran por debajo del valor de $20 \mu\text{g/Kg}$, para sedimentos no contaminados (Sadiq, 1992). En comparación a nivel de la región, estos valores no superan las concentraciones reportadas para la Bahía de Baja California ($11,09 \mu\text{g/g}$; Gutiérrez, *et al* 1994), la Bahía Damas ($91,45 \mu\text{g/g}$; Aruz, *et al.* 2013) y para el este de la entrada de la Ensenada Grande del Obispo en Venezuela ($80,88 \mu\text{g/g}$; Martínez, 2002), en un sedimento arenoso (Tabla 17). Una fuente importante de Cr en las playas de La Guajira puede ser producida por las descargas de desechos generados por las poblaciones aledañas sin tratamiento alguno, especialmente en la zona de Riohacha y Dibulla, la cual es utilizada como vertedero de aguas residuales domésticas, o de actividades como el lavado de automóviles, que son comunes en las zonas de desembocadura de los ríos.

Distribución espacial del Pb. La concentración de Pb en el agua de todas las estaciones es uniforme con intervalos que varían entre $0,25$ y $205,76 \mu\text{g/L}$, siendo las zonas de Riohacha y el Cabo de La Vela las de mayor concentración de este metal (Figura 12). Este metal presenta

mayor concentración que las reportadas en un máximo de 12,21 $\mu\text{g/L}$ por Vivas- Aguas, *et al* (2012) para la costa de La Guajira.

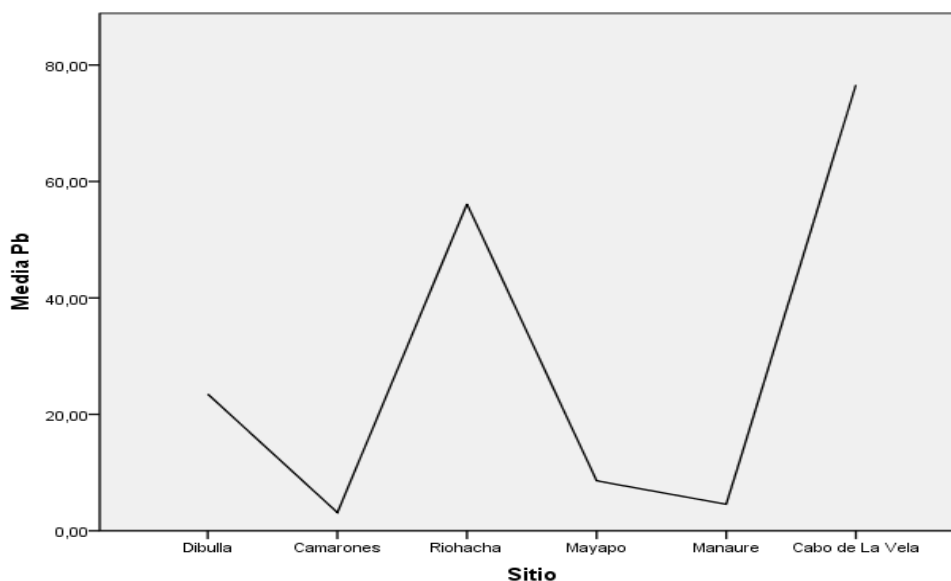


Figura 12. Variación de la concentración de Pb ($\mu\text{g/L}$) en el agua superficial de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Con relación a la concentración de Pb en el sedimento, se observa mayor acumulación en la zona de Camarones. Al hacer comparación con otras zonas litorales se observa que se encuentra menor concentración de Pb en la costa de La Guajira que la reportada en el Golfo de Cariaco (17,99 $\mu\text{g/g}$; Martínez, 2002) y en la bahía de La Habana (42, 0 $\mu\text{g/g}$; González, 1985). Igualmente se observa, que los valores de Pb en los sedimentos superficiales de todas las estaciones ubicadas en este litoral costero, se encuentran por debajo del valor para sedimentos no contaminados de 5,0 mg/Kg (Sadiq, 1992) (Tabla 17). La presencia de Pb tanto en el agua superficial como en el sedimento refleja una influencia antropogénica en la acumulación de este metal en estos ecosistemas marinos. En este caso, las fuentes principales de Pb a este medio marino son debidas a un importante tráfico de embarcaciones, mayormente con motores fuera de borda, utilizados por los pescadores, y que se deposita y acumula en los sedimentos superficiales.

De igual manera, los pescadores de la zona utilizan el plomo como lastre en sus aparejos y redes para pescar, y gran cantidad de estos pedazos van a parar a los sedimentos del fondo.

Distribución espacial del Cd. Los valores de Cd en el agua superficial y en el sedimento presentan una distribución relativamente homogénea en cada una de las estaciones, no obstante no fueron halladas diferencias significativas entre los puntos monitoreados ($p = 0,275$), notándose un comportamiento inverso entre las concentraciones en agua y sedimento (Figura 13); las medias aritméticas para las distintas estaciones estuvieron entre 0,18 y 0,51 $\mu\text{g/L}$ en agua, y 0,98 y 2,84 $\mu\text{g/Kg}$ en sedimento, lo que indica que el metal es distribuido a través de todo el sistema homogéneamente por la corrientes fluviales y los flujos marinos.

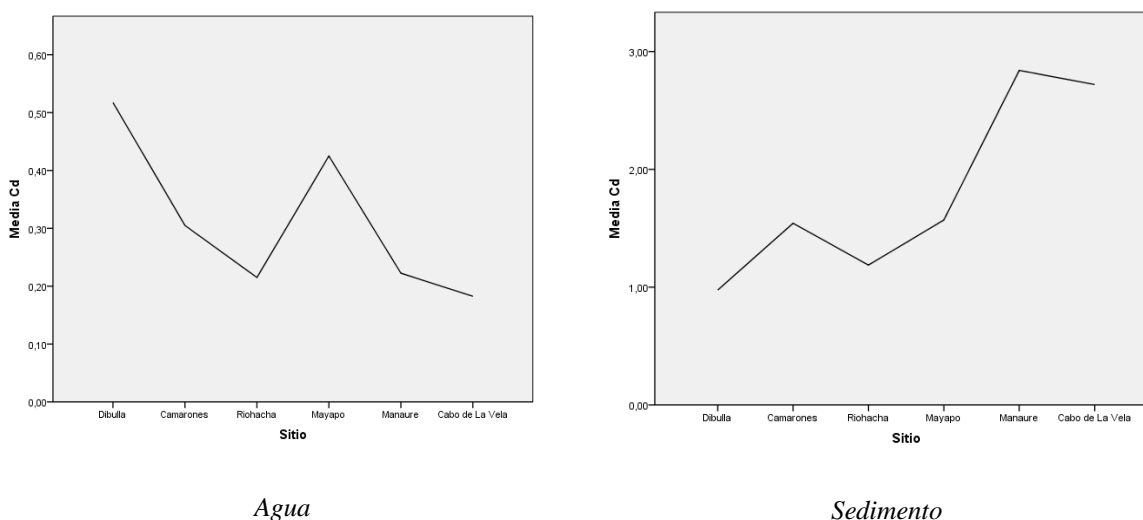


Figura 13. Variación de las concentraciones de Cd en agua ($\mu\text{g/L}$) y sedimento ($\mu\text{g/Kg}$) en las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Para el caso del Cd en el agua superficial, este se presenta en menor concentración que el registro histórico de los años 2011 y 2012 (Vivas- Aguas, *et al* 2012) y por debajo de los niveles de riesgo para efectos agudos en aguas marinas referenciadas en normas internacionales (40 $\mu\text{g/L}$; Buchman, 2008; 5 $\mu\text{g/L}$ Norma-Panamá, 2006; 5 $\mu\text{g/L}$ Norma-Perú, 2008, 200 $\mu\text{g/L}$ Norma-México, 1996). La concentración de cadmio en estos sedimentos superficiales no supera

el valor de 1 mg/Kg para ambientes no contaminados (Sadiq, 1992) y se encuentran por debajo de estándares internacionales como la legislación canadiense (0,6 mg/Kg; Quintero *et al*, 2010). Fergusson (1990) indica que las concentraciones en sedimentos no contaminados con Cd están en un margen <0,1-0,5 mg/kg.

Los niveles de Cd en las zonas de playa pueden ser consecuencia de las actividades humanas de las comunidades que son vertidas a las aguas. En la región de la cueca media del río Ranchería y de los ríos Tapias, Palomino, Jerez, Cañas; existen una gran actividad agrícola (cultivo de maíz, algodón, frutas, etc.), lo que supone la utilización de una elevada cantidad de pesticidas, herbicidas y abonos con contenidos de Cd. El cadmio puede estar asociado a plásticos, pigmentos de pinturas y otros materiales diversos. Estos valores pueden estar también asociados al contenido de limo y arcillas en el sedimento de esta zona y de la materia orgánica.

Senior & Castañeda (1997) reportaron un valor promedio de cadmio, para los sedimentos superficiales de la Bahía de Pozuelos, igual a 0,03 µg/g, y consideran que en esta bahía no existe contaminación por este metal, ya que su concentración se encuentran por debajo del valor establecido como límite mencionado anteriormente; estos mismos autores afirman que en la Bahía de Bergantín existe una clara contaminación por cadmio, y señalan valores que variaron entre 0,49 y 3,00 µg/g de este metal en los sedimentos superficiales de la misma. Márquez *et al.*, (2008) señalaron concentraciones de Cadmio entre no detectado (ND) y 1,39 mg/kg, en los sedimentos superficiales del río Orinoco.

Distribución espacial del V. Los valores de V presentan una distribución relativamente homogénea en cada una de las zonas excepto para Manaure, no obstante no fueron halladas diferencias significativas entre los puntos monitoreados ($p=0,470$ para agua y $p = 0,011$ para sedimento). Las concentraciones de V en la playa de Manaure son muy elevadas en comparación

con los demás sitios (Figura 14), y de manera general su concentración no supera el valor de 2 ng/mL para ambientes no contaminados (Sadiq, 1992).

La presencia del V en el litoral debe estar relacionada con actividades antropogénicas debido a la incorporación de material del suelo contaminado con derivados del petróleo o trabajos metalúrgicos en las minas de sal y carbón. También se considera el aporte de deposición de material particulado atmosférico que contiene V producto del desgaste de neumáticos en la circulación vehicular.

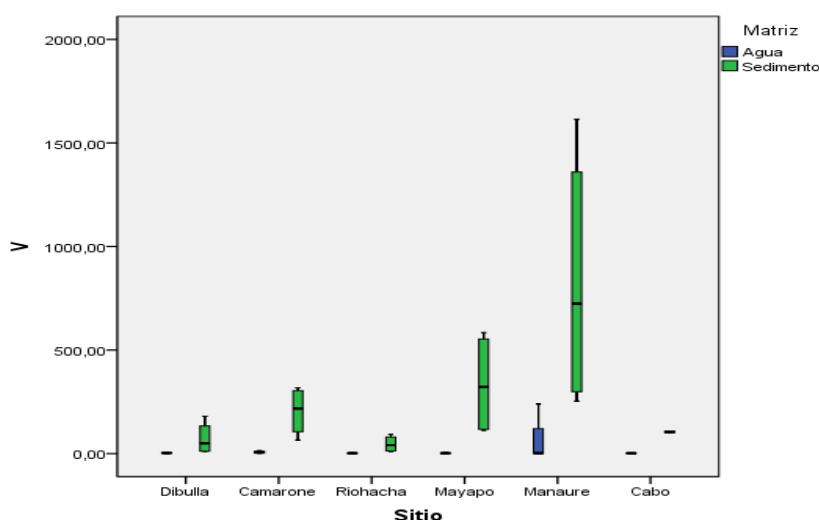


Figura 14. Variación de las concentraciones de V en agua ($\mu\text{g/L}$) y sedimento ($\mu\text{g/Kg}$) en las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Variación estacional del Zn. El cinc presentó para el área de estudio un rango de concentración entre 100 y 400 $\mu\text{g/L}$ en agua superficial y entre una media de 250 y 650 $\mu\text{g/Kg}$ en sedimento con una distribución relativamente homogénea (Figura 15) las cuales pueden asociarse con las finura de las partículas y/o al contenido de materia orgánica en los sedimentos superficiales de estas zonas (Bonilla & González, 1992). Chester & Messiha-Hanna (1979) señalan que el cinc presente en sedimentos costeros tiene un origen litogénico al igual que el hierro y el manganeso. Según Sadiq (1992), la concentración promedio de Zn en agua de 191, 7

$\mu\text{g/L}$ supera el nivel de 2 ng/mL para ambientes no contaminados, pero se observa que se encuentra en menor concentración que en otras zonas litorales de la región y del mundo como el Golfo de Cariaco (Venezuela) ($87,7 \mu\text{g/L}$; Martínez, 2002), la Bahía de Manatí (Cuba) ($27,0 \mu\text{g/Kg}$; Hernández & González, 1993) y el Golfo Pérsico ($64,74 \text{ mg/L}$; Karbassi *et al*, 2005).

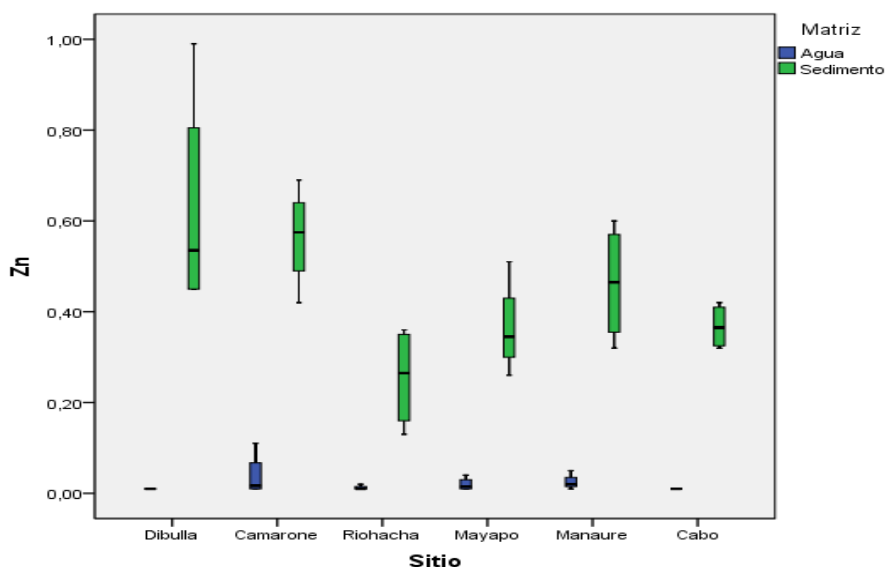


Figura 15. Variación de las concentraciones de Zn en agua ($\mu\text{g/L}$) y sedimento ($\mu\text{g/Kg}$) en las zonas playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Variación espacial del Fe: La distribución de hierro por estaciones fue poco variable, con tendencia hacia valores altos en las zonas de Camarones y Mayapo, evidenciando aportes de tipo natural. Las concentraciones variaron entre 1000 y $4225 \mu\text{g/L}$ para agua, y $629,2$ y $4426,8 \mu\text{g/Kg}$ para sedimento, observándose promedios elevados de $1750 \mu\text{g/L}$ y $1824,4 \mu\text{g/Kg}$. La concentración de Fe en las zonas de estudio, superan el valor de 2 ng/mL para ambientes no contaminados (Sadiq, 2002), y que la registrada en el Golfo de Guacanayabo de $240 \mu\text{g/L}$ (Pis *et al*, 2014). Con respecto a su concentración en sedimento, se encuentra en menor concentración que las registradas por Hernández & González (1993) de $1235 \mu\text{g/g}$ en la Bahía de Manatí (Cuba) y en el Golfo de Cariaco de $3348,58 \mu\text{g/g}$ (Márquez *et al*, 2005). Well & Mayer (1991) indican que el Fe, por encontrarse en grandes proporciones en la corteza terrestre, sus

concentraciones suelen ser aportados en períodos de lluvia, incrementándose en los ambientes acuáticos bajo la influencia de la escorrentía de los ríos; los cuales constituyen una de las principales vías del transporte del hierro hacia los ecosistemas estuarinos y marinos, en donde es un micro nutriente esencial, llegando a ser un factor limitante para el crecimiento del fitoplancton. Rubio *et al.* (1995) y Rubio *et al.* (2000) señalan que el hierro es un buen indicador de fuentes de entradas naturales y antropogénicas de metales ya que, asociaciones significativas de estos elementos con el hierro, es indicativo de fuentes de orígenes similares. Viarengo, (1985) demostró que cantidades grandes de hierro entran al ambiente marino por vía industrial, corrosión de estructuras acuáticas (barcos, botes, puentes, entre otros) y la precipitación atmosférica. Los iones de hierro más activos en el agua de mar cerca de la superficie son Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Variación estacional del Ni: La concentración de Ni en el agua marina se encuentra por debajo del límite de detección del método de 0,05 mg/L; pero pudo ser determinado en el sedimento en concentraciones muy bajas entre 70 y 2420 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, con promedio de 288, 3 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, muy inferior al valor de 10 $\mu\text{g}/\text{g}$ para sedimentos no contaminados (Sadiq, 1992). Las concentraciones más altas se encontraron en la zona del cabo de La Vela y las mínimas en Camarones y Riohacha (Figura 16), las cuales pueden estar relacionados a la textura del sedimento de partículas finas que constituyen el sedimento en estas zonas, los cuales pueden acumular grandes cantidades de níquel y otros metales pesados. Estos metales forman parte de la materia orgánica igualmente acumulada en este tipo de sedimento (Bonilla & Lin, 1979) y pueden liberarse cuando esta se degrada, o estar adsorbidos en dichas partículas o ser parte de los óxidos de hierro y manganeso que se producen en el agua de mar y que precipitan para formar parte de los sedimentos superficiales. Moore & Ramammorthy (1984) señalan que el níquel ha

venido siendo utilizado en la producción de fertilizantes de fosfato con fines agrícolas, lo que debe ser considerado como una importante fuente antrópica.

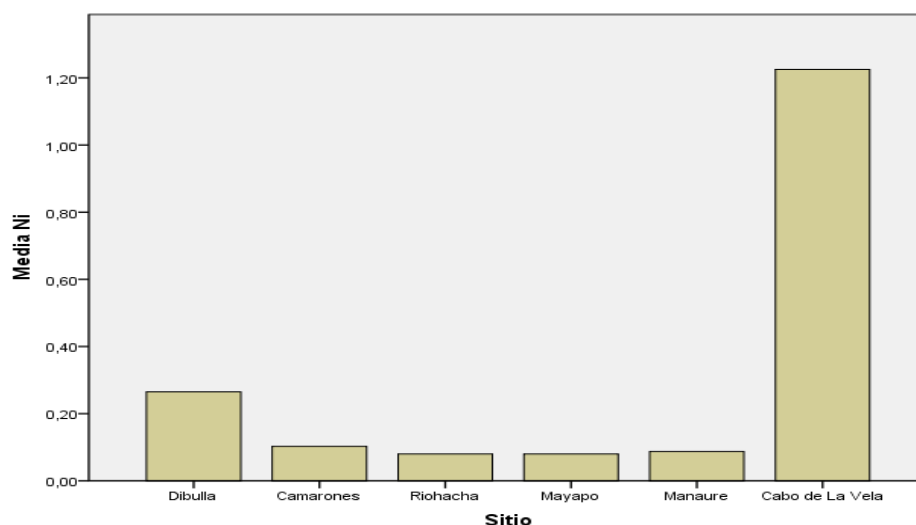


Figura 16. Variación de las concentraciones de Ni en sedimento ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) en las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

El níquel es transportado por las escorrentías en épocas de lluvias y por los vientos que soplan en la región durante todo el año (Martínez, 2002). Sadiq (1992) señala que en los sedimentos no contaminados los valores de níquel deben ser inferiores a 10 mg/kg.

Las concentraciones de Ni en el sector marino costero de La Guajira son menores al ser comparadas con las reportadas por Gamboa *et al* (1986) en la Bahía de Pozuelos (11,68 mg/kg) y la Bahía de Barcelona (13,08 mg/kg), al igual que los valores determinados en la Laguna de Píritu con 32,75 mg/kg (Martínez, 2002) y al reportado por Espinoza (2001), quien detectó 13,82 mg/kg de promedio del contenido total de níquel en los litorales norte y sur del Golfo de Cariaco y río Manzanares.

Variación estacional del Cu. Similar al Níquel, el cobre en el agua superficial reportó valores de concentración por debajo del límite de detección de 0,01 mg/L, pero si se presenta en el sedimento con valores que van desde por debajo del límite de detección hasta 100,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, con

un promedio de 58,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, valor no superior a 10 mg/kg estimado por Sadiq (1992) para sedimentos no contaminados. Las mayores concentraciones de cobre se ubicaron en las zonas Dibulla y Camarones.

Márquez (2003), en los sedimentos superficiales del Golfo de Santa Fe, reportó un promedio de cobre total de 3,96 mg/kg , valor muy superior a los promedios determinados para este estudio. Mudarra (2002) reportó un promedio de Cu total de 0,99 mg/kg , para los sedimentos superficiales de la Ensenada de Puerto Escondido, sugiriendo que no existe contaminación en dicho ecosistema y que las concentraciones moderadamente bajas encontradas son debido al posible aporte terrígeno y natural de este metal en dicho ecosistema,

El Cu presente en los sedimentos es de origen litogénico, ya que este metal se encuentra en los sedimentos formando parte de la estructura reticular de los compuestos minerales silicatos y arcillas, ya que los no residuales son aquellos que se obtienen por la incorporación a los sedimentos de soluciones acuosas, por medio de diferentes procesos tales como adsorción, complejación química e intercambio iónico (Cherter & Voutsinou, 1981).

Variación espacial del Hg. Dentro del grupo de metales considerados en este estudio el Hg fue el metal que se presentó con las menores concentraciones. Solo fue detectado en sedimento y en concentraciones muy mínimas que van desde por debajo del límite de detección de 0,14 hasta 0,43 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, las cuales se presentan de manera uniforme en todas las zonas de monitoreo (Figura 17). Estos valores son muy inferiores a los límites establecidos en las Legislaciones Norteamericana y Canadiense relacionadas con el mantenimiento de la calidad de los sedimentos marinos para que no ocurran alteraciones en la biota (Quintero *et al*, 2010). Al comparar estos resultados con los obtenidos en otros estudios, se encuentra que las concentraciones de Hg en

sedimento de La Guajira son muy similares a las reportadas por Pis *et al* (2014) de 0,5 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ en el golfo de Guacanayabo (Cuba).

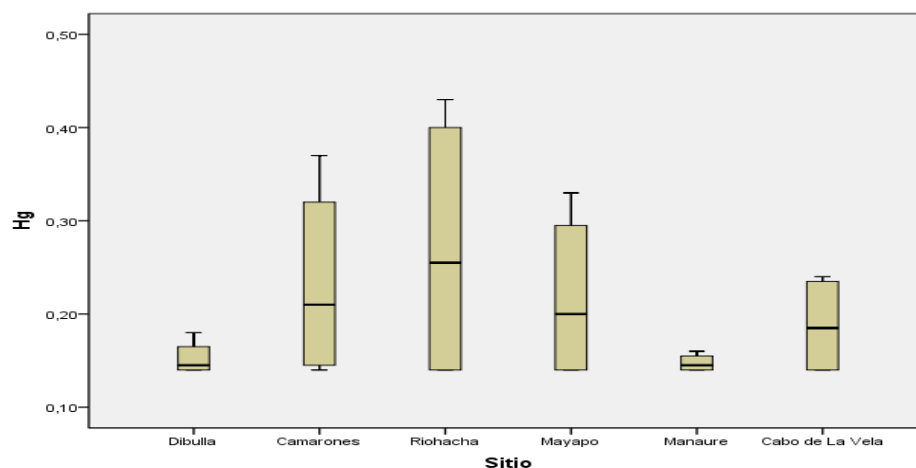


Figura 17. Variación de las concentraciones de Hg en sedimento ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en las zonas de playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Las extracciones de oro, al utilizar mercurio y cianuro como métodos de separación, han producido contaminación en sistemas de agua dulce. El río Amazonas es una de las regiones más estudiadas en relación a la contaminación por mercurio producto de dicha actividad (Lacerda, 1997; Artaxo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2002). Shrestha & Ruiz de Quilarte, (1989), en sedimentos del río Manzanares, encontraron una concentración de mercurio que varió entre 0,01 y 0,53 mg/kg, con un promedio de 0,10 $\mu\text{g}/\text{g}$, estando las mayores concentraciones asociadas a zonas donde se descargan aguas servidas.

Sadiq (1992) señala como valor límite para sedimentos no contaminados por mercurio 0,05 mg/kg, y valores por encima de éste pueden sugerir contaminación por este metal. El valor promedio registrado en el presente estudio está por debajo de lo señalado por este autor, lo que significa la no existencia de contaminación por mercurio en las costas de La Guajira.

En general la dinámica de metales pesados entre los diferentes sitios está sujeta a variaciones espaciales y temporales, como resultado de los cambios en la magnitud de la escorrentía

terrestre, erosión del suelo y fuentes de contaminación metálica. Los bajos valores de metales Cd, Ni y Hg en las playas pueden ser el resultado de la mezcla de sedimentos contaminados de las aguas continentales con los relativamente limpios sedimentos marinos. En el caso de los valores bajos en la zona de Riohacha, se puede decir que es debido a la fuerte dinámica de la zona estuarina, donde la acción de las mareas, olas y corrientes promueven la resuspensión de sedimentos del fondo dando lugar a procesos como la desorción y liberación de metales en las partículas suspendidas de sedimentos hacia la columna de agua.

Comportamiento de concentraciones de metales por época.

Se realizó un análisis de varianza con el fin de encontrar diferencias significativas entre épocas. El análisis muestra que las concentraciones no fueron estadísticamente diferentes ($p > 0.05$) en los periodos seco y húmedo para la todas las estaciones. La secuencia de concentración de metales pesados hallada en el sedimento de la zona costera de La Guajira, en las dos épocas climáticas, fue: $Fe > Zn > Cr > Ni > V > Pb > Cu > Cd > Hg$.

A partir de la Figura 18 se puede observar que no en todas las zonas de playas las concentraciones de los metales son mayores en la época de lluvia que en la de sequía, pues en algunos casos el comportamiento es inverso. La situación en la que las concentraciones de los metales son mayores en la época de lluvias que en la de sequía, se explica bajo el hecho de que en esta época hay presencia de precipitaciones y aumento de las escorrentías que transportan los materiales de los suelos hacia la cuenca baja de los tributarios que de allí son descargados al mar (Vivas-Aguas *et al*, 2012).

En los casos en que las concentraciones de metales en los sedimentos son más altas durante los periodos secos en comparación con los periodos de lluvia, como es el caso del Fe y Cu, lo que pudo deberse a la liberación de estos metales hacia la columna de agua, es conocido que los

sedimentos no solo actúan como secuestradores de metales sino a veces como portadores de ellos (Rodríguez *et al*, 2012), lo cual puede haber ocurrido en este caso. Esto puede ser explicado debido a que durante los periodos secos las condiciones reductoras del metabolismo anaeróbico en los sedimentos por estancamiento de agua originan una disminución del pH principalmente por la formación de H_2S metabólico, a una mayor temperatura este gas se difunde más fácilmente en la columna de agua y en contacto con el oxígeno disuelto forma H_2SO_4 (Delgado, 2012), contribuyendo a la acidificación del agua en este periodo. Otros aportantes a la acidez del agua en esta época pueden ser, el CO_2 que se genera por la respiración por la productividad biológica y los iones amonio (NH_4^+) cuando son incorporados a la biomasa acuática. Esta disminución de pH y reducción del volumen de agua facilitan la solubilización de los metales y concentran los iones y materiales en el sistema.

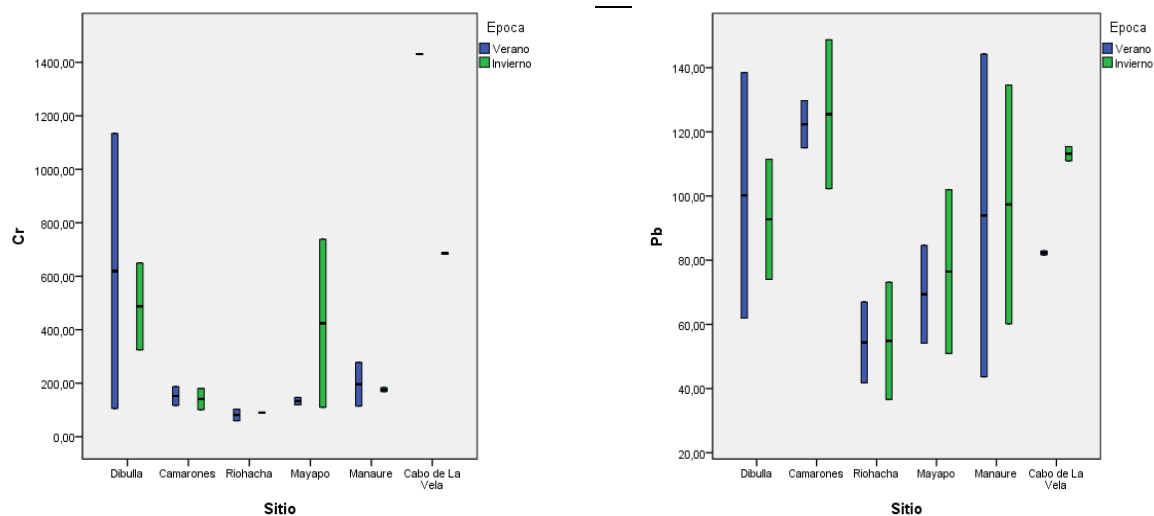


Figura 18. Variación de la concentración de los metales en sedimento en las épocas climáticas en los diferentes sitios de muestreo. (Fuente: Elaboración propia).

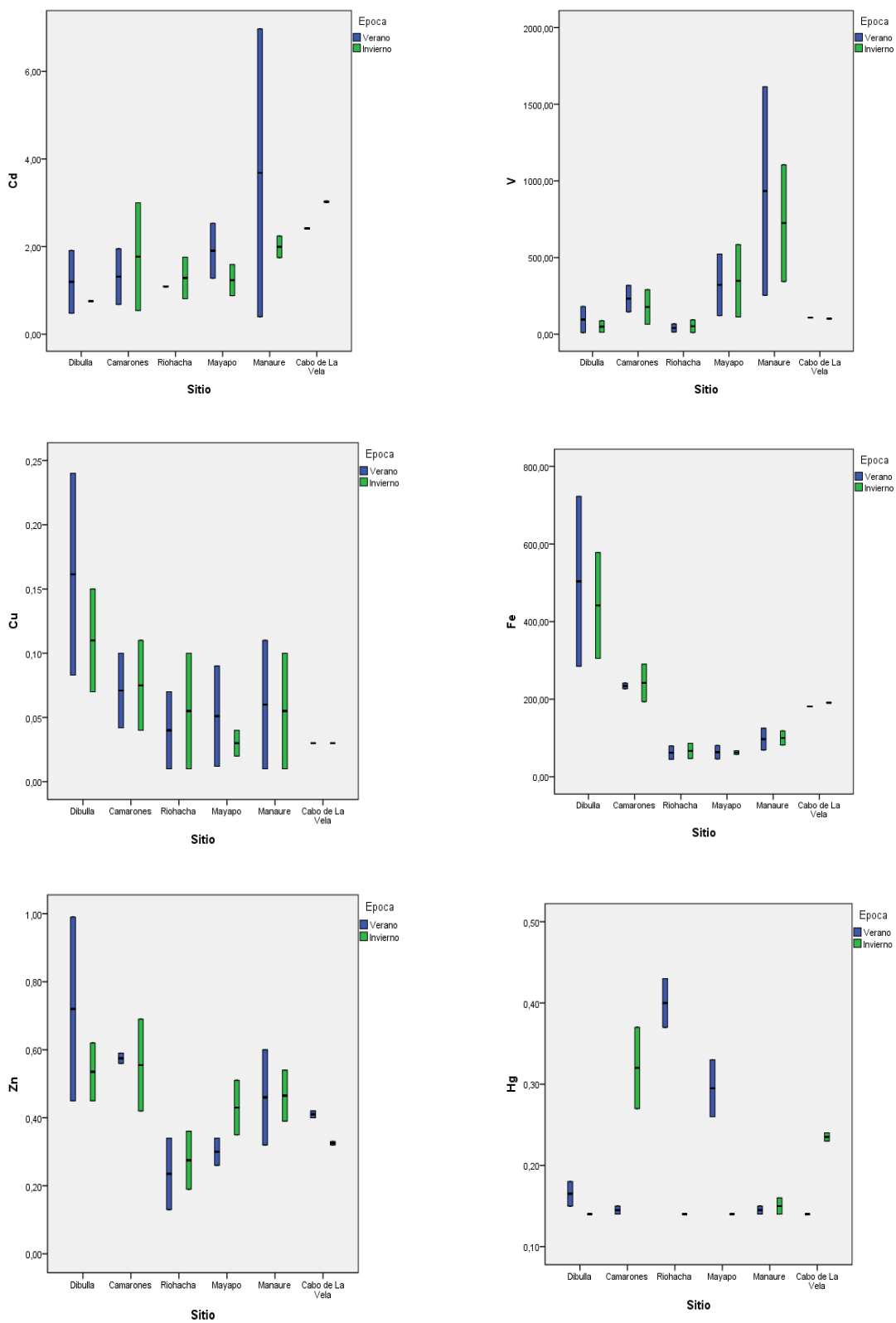


Figura 18. (Continuación). Variación de la concentración de los metales en sedimento en las épocas climáticas en los diferentes sitios de muestreo.

Análisis Multivariado.

Análisis de correlación para matriz agua y sedimento.

En la Tabla 19 se muestran los coeficientes de correlación para las concentraciones de metales pesados en agua con las halladas en sedimentos.

Tabla 19.
Correlaciones de los metales Agua-Sedimento

	Metal- Agua
Cr- Sedimento	0,513 p =0,000
Pb-Sedimento	-0,120 p = 0,002
Cd-sedimento	-0,419 p = 0,000
V-Sedimento	0,036 p= 0,000
Zn-Sedimento	0,046 p = 0,000
Fe-Sedimento	0,630 p = 0,000

Conforme a los coeficientes de correlación calculados para cada uno de los metales en agua y sedimento, se encontró que el Cr, Cd y Fe presentan una alta significancia entre estas dos matrices con valores de $p < 0.05$. Este hecho puede ser explicado por el arrastre hacia la costa de La Guajira de estos metales por parte de los afluentes que reciben aportes antropogénicos. Lo anterior también permite indicar que la presencia de estos metales en el ecosistema marino se debe a un aporte litogénico predominante del suelo de la cuenca sobre los sedimentos de los ríos que desembocan en el mar. El cromo se encuentra en la corteza terrestre en un 0,0018% en estado puro; el único mineral de cromo importante es la espinela cromita o piedra de cromo hierro, (FeOCr_2O_3) y está ampliamente distribuida en la corteza terrestre. El hierro constituye un 4,75% de la corteza terrestre y el segundo elemento metálico en abundancia. Los minerales de

hierro más importantes son, Fe_2O_3 , $\text{FeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y FeO_4 . Los ríos y esorrentías continentales son las vías de transporte más importantes del hierro hacia el ambiente marino donde es un micronutriente esencial para el fitoplancton y puede ser un factor limitante para su crecimiento (Wells & Mayer, 1991). Los iones de hierro más activos en el agua de mar cerca de la superficie son Fe^{2+} a Fe^{3+} . Viarengo, (1985) pudo determinar cantidades grandes de hierro que entran al ambiente marino por vía industrial, corrosión de estructuras acuáticas (barcos, botes, puentes, entre otros) y la precipitación atmosférica.

Para el caso del Cd este no se encuentra en forma nativa en el medio ambiente, este metal se encuentra asociado al zinc en forma de sulfuro (CdS) y la solubilidad de sus compuestos en el agua depende fundamentalmente de su acidez.

Análisis de correlación entre las concentraciones de metales en sedimentos y parámetros fisicoquímicos.

Las correlaciones entre el contenido de metales en los sedimentos y los parámetros fisicoquímicos evaluados se encuentran en la Tabla 20.

Tabla 20.
Matriz de correlaciones entre metales y parámetros fisicoquímicos de los sedimentos.

	Cr	Pb	V	Cd	Ni	Zn	Fe	Cu	Hg	pH	MO	Eh
Cr	1											
Pb	0,268	1										
V	-0,084	0,503*	1									
Cd	0,125	-0,153	-0,112	1								
Ni	0,249	0,265	-0,134	0,243	1							
Zn	0,291	0,731**	0,293	-0,158	-0,110	1						
Fe	0,426*	0,521**	-0,162	-0,134	0,124	0,723**	1					
Cu	0,185	0,636**	0,245	-0,282	-0,073	0,777**	0,791**	1				
Hg	-0,284	-0,112	-0,193	-0,105	0,091	-0,332	-0,195	-0,128	1			
pH	0,153	-0,140	0,304	0,480*	0,240	-0,461*	-0,595**	-0,538**	0,200	1		
MO	0,041	-0,002	-0,184	-0,218	-0,114	0,370	0,496**	0,514*	0,056	-0,618**	1	
Eh	0,223	0,422*	0,225	0,191	0,127	0,311	0,087	-0,051	-0,185	0,127	-0,062	1

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

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

Los valores en negrita resaltan las correlaciones estadísticamente significativas. El análisis de correlación de Pearson muestra una relación positiva significativa entre Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, Fe y MO en sedimentos mientras, que para el pH se encontró una correlación negativa significativa para la mayoría de los metales (Cd, Zn, Fe, Cu); que concuerda con la disminución de la biodisponibilidad de los metales pesados en los sedimentos a medida que aumenta el pH, que sumado a la disponibilidad del oxígeno disuelto en el agua, posibilitan la precipitación de los metales en sus formas hidroxiladas ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Las correlaciones significativas desde el punto de vista estadístico entre los metales Pb y V ($r = 0,503$), Pb y Zn ($r = 0,731$), Pb y Fe ($r = 0,521$), Pb y Cu ($r = 0,636$), Zn y Fe ($r = 0,723$), Zn y Cu ($r = 0,777$), Fe y Cu ($r = 0,791$); sugiere fuentes de orígenes similares. Los metales pesados como el Zn, Cu, Fe hacen parte esencial de organismos marinos por lo cual se encuentran en altas concentraciones en los sedimentos. El Hg, Ni, Cd, Pb y V son de origen antrópico y son introducidos por actividades tales como minería, agricultura, descarga de aguas residuales, entre otras. La MO también juega un papel importante en la captura de metales, ya que estos incorporan los metales a su estructura mediante fenómenos de atracción y generación de compuestos organometálicos, limitando la biodisponibilidad de los mismos, arrastrándolos y depositándolos en los sedimentos. En general, el Cu, Zn y Pb entran al mar vía efluentes domésticos, industriales, las descargas de los ríos y mediante emanaciones a la atmósfera, para posteriormente ser depositados y acumulados en el sedimento mediante procesos biogeoquímicos (Acosta *et al.*, 2002). En las playas, sin embargo, los sedimentos presentaron niveles bajos de cobre (58, 33 $\mu\text{g}/\text{Kg}$), por lo que la presencia de este elemento podría ser de origen biogénico.

Los sedimentos disminuyen la movilidad y favorecen la acumulación de algunos compuestos orgánicos persistentes y metales pesados en el fondo de los sistemas acuáticos. Los sedimentos

constituyen un reservorio y fuente importante de materiales orgánicos e inorgánicos, que pueden ser intercambiados con la columna de agua en la interfase agua-sedimentos, dependiendo de las condiciones redox y del pH del agua. A altos valores de pH las sustancias orgánicas pueden ser ionizadas y los aniones formar rápidamente complejos más hidrosolubles que las formas no ionizadas. La presencia de la materia orgánica reduce el contenido de ión cúprico en la fase soluble por medio de la formación de complejos organometálicos y favorece la reducción de la biodisponibilidad y toxicidad de este ión. Las sustancias húmicas, que se forman durante la descomposición de la vegetación en los depósitos de sedimentos, son resistentes a la degradación y constituyen agentes acomplejantes muy importantes en los ecosistemas acuáticos. Los quelantes que son un caso especial de acomplejación, contienen grupos funcionales ubicados de tal forma que construyen un sistema cíclico con el ión metálico, con el cual conforman un enlace covalente simple o covalente coordinado. Los ligandos son frecuentemente ácidos orgánicos débiles y polifuncionales con un par de electrones no compartidos, usualmente en un átomo de oxígeno, nitrógeno o de azufre.

Se observa además que el potencial redox posee una correlación positiva con la mayoría de los metales estudiados, lo que puede indicar que en los sedimentos superficiales no hay contaminación por materia orgánica en la zona. Las condiciones reductoras que se presentan en todas las zonas de playas, permiten la movilización de los metales precipitados junto a los oxihidroxidos de Fe y Mn, siendo los últimos, los primeros en moverse debido a su tendencia a reducirse a potenciales entre los 250-300 mV (Palacio, 2007). Las especies metálicas bivalentes (Fe^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2}) en condiciones reductoras son solubles en agua y biodisponibles para los microorganismos.

Análisis de Componentes Principales (ACP).

Se realizó el análisis de componentes principales, a partir de la matriz de correlación para encontrar los factores (F), que explican la variabilidad de los resultados obtenidos en el estudio (Tabla 21). La Figura 19 es una representación gráfica de las asociaciones entre las variables fisicoquímicas y los metales pesados estudiados para los dos primeros componentes principales.

Tabla 21.

Componentes principales de los parámetros fisicoquímicos y los metales en los sedimentos superficiales de las playas turísticas de La Guajira.

COMPONENTES		
Parámetro	Factor 1	Factor 2
Eh	0,197	0,623
Ph	-0,655	0,623
MO	0,555	-0,517
Cr	0,326	0,443
Pb	0,704	0,530
Cd	-0,325	0,453
V	0,171	0,505
Zn	0,905	0,193
Ni	-0,038	0,417
Fe	0,875	-0,057
Cu	0,902	-0,084
Hg	-0,299	-0,276
% VE	28,491	28,491
% VA	23,839	52,330

% VE = Porcentaje de variable explicativa

% VA= Porcentaje de variable acumulada

El análisis de factores aplicado a los parámetros fisicoquímicos y metales muestra que los dos primeros componentes explican el %52,330 de las diferentes variables en el litoral de La Guajira.

Los dos componentes presentan igual varianza (%28,491) los cuales pueden explicar la totalidad

de las variables estudiadas. En el plano ortogonal (Figura 19) los metales Cu, Fe, Zn, Pb, Cr, se correlacionan con la materia orgánica en forma positiva al primer componente, siendo grande la interacción entre el Fe y el Zn. El primer componente, a su vez, muestra un contraste pH, Eh, Cd, Ni, V (signos-) con las demás variables. El segundo componente muestra una asociación entre el Eh, pH, Cd, V y Ni, no presentando el Hg correlación con ninguna de las variables.

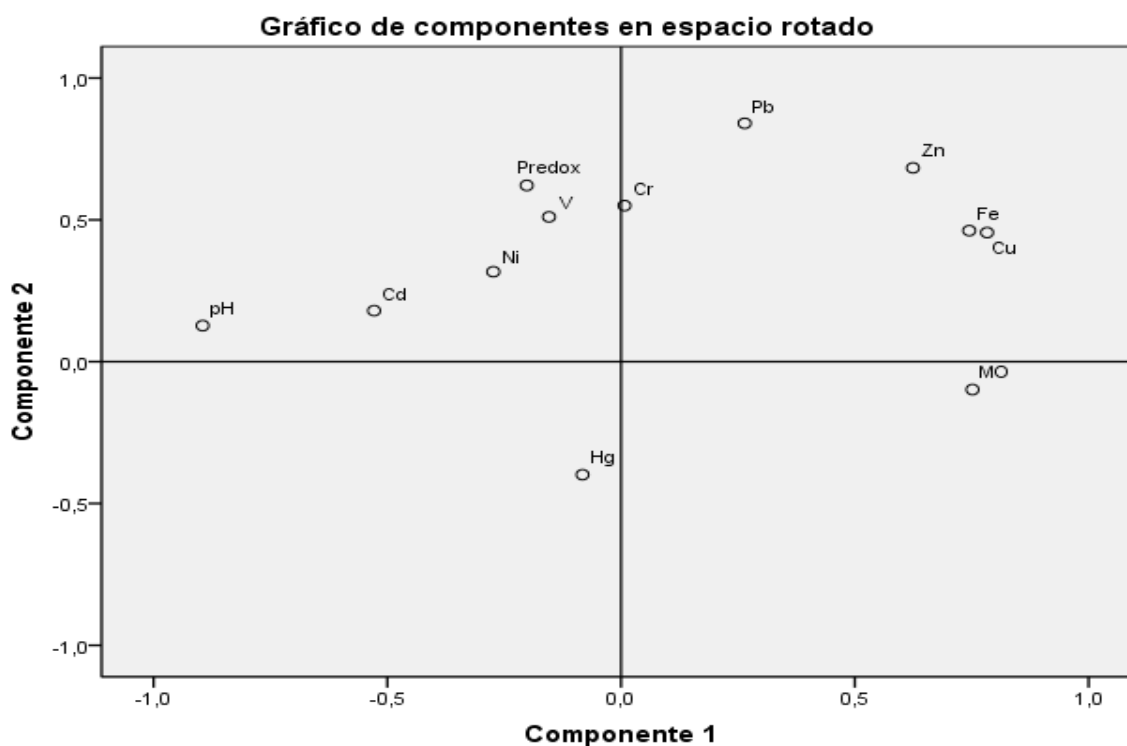


Figura 19. Correlaciones entre los metales y parámetros fisicoquímicos para los dos componentes principales del primer (F1) y segundo factor (F2) explicando el 80,82% de la varianza. (Fuente: Elaboración propia).

Lo apreciado en el análisis de componentes principales es corroborado con lo apreciado en los coeficientes de correlación lineal obtenidos a través de la matriz de correlación de Pearson, en donde se establecen relaciones bastantes significativas entre desde el punto de vista estadístico entre el Cu y Fe ($r = 0,791$), entre el Zn y Fe ($r = 0,723$), entre Pb y Zn ($r = 0,731$), y entre Zn y Cu ($r = 0,777$), sugiriendo fuentes de orígenes similares tales como la remoción de tierra en las

actividades mineras del carbón, las labores agrícolas, empleo de pesticidas, actividades pesqueras artesanales y residuos orgánicos marinos ricos en Cu, Zn y Fe.

Por otro lado, las descargas de aguas residuales de las poblaciones rivereñas traen consigo una gran cantidad de materia orgánica que compleja a los metales dentro del banco de sedimentos, esto puede ser comprobado con el potencial redox el cual muestra una relación negativa con este parámetro. Además de lo anterior, se observa la correlación negativa entre el pH y la mayoría de los metales.

Análisis de Conglomerados.

En la Figura 20 se muestra el dendograma de agrupación de metales y parámetros fisicoquímicos, donde se pueden diferenciar tres grupos de asociaciones. Un grupo que asocia los contenidos de Cu, Hg, Zn, Ni, Cd, MO y pH; un segundo grupo que asocia a los niveles de Pb, Fe y Eh; y el otro grupo asociado al Cr y V. Este análisis está de acuerdo a lo mostrado en el análisis de correlación y de componentes principales e indicando que los metales asociados tienen una misma procedencia y se encuentran correlacionados.

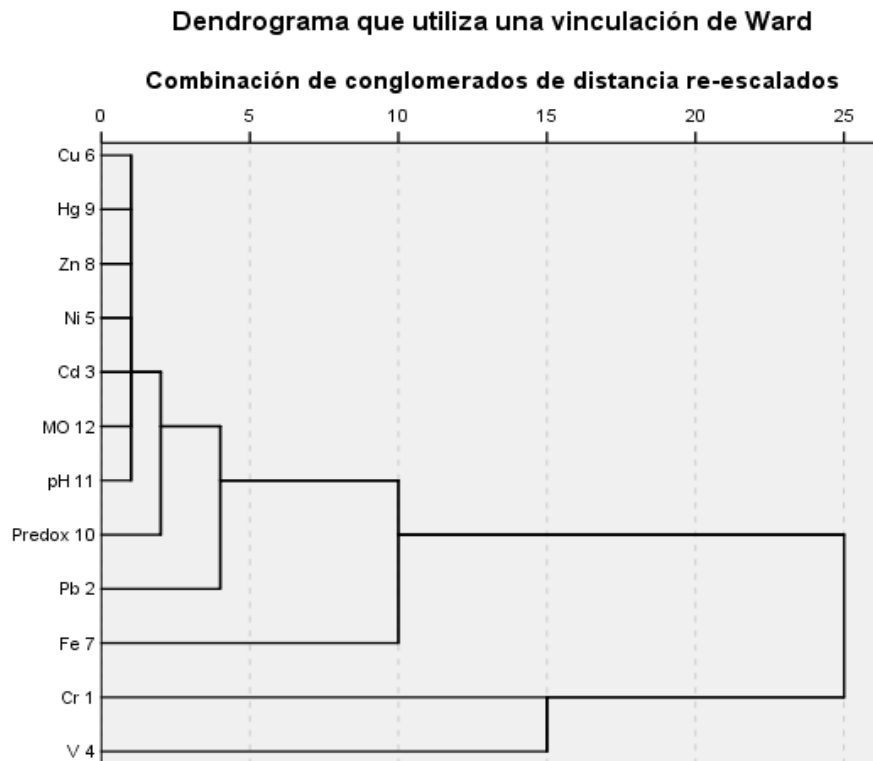


Figura 20. Dendrograma de similitud que muestra la asociación entre los parámetros fisicoquímicos y los metales pesados en los sedimentos superficiales de las playas turísticas de La Guajira. (Fuente: Elaboración propia).

Cálculo de índices

Índice de Enriquecimiento (IE) – Factor de Enriquecimiento (FE).

En la Tabla 22 se muestra un resumen de los índices de enriquecimiento calculados para los metales traza en este estudio y siguen la siguiente secuencia: Zn > Cr > Ni > V > Pb > Cu > Cd > Hg. Se observa que los valores de IE para todos los metales son menores a 1 correspondiendo al nivel de “elementos empobrecidos”, lo que indica que la concentración de estos metales en los sedimentos es enriquecida por fuentes de origen de la corteza terrestre, es decir de la composición de los suelos, no se puede descartar la contribución antropogénica. Según OME (2008), el Cr, Zn y Ni se encuentran en concentraciones que están cerca de en un nivel de contaminación ligera de los sedimentos que puede ser tolerado por la mayoría de las especies bentónicas.

Tabla 22.

Factores de enriquecimiento para las concentraciones de especies metálicas obtenidas en sedimento de las playas turísticas de La Guajira.

Metal	IE
Cr	0,086
Pb	0,020
Cd	0,0004
V	0,060
Cu	0,013
Ni	0,064
Zn	0,097
Hg	0,000047

Las playas turísticas de La Guajira presentan unos IE para las concentraciones de metales pesados muy inferiores que los determinados por Álvarez *et al* (2012) para la cuenca del Lago de Valencia (Venezuela) indicando que los sedimentos presentan un enriquecimiento antropogénico

de Cd, Zn y Cu (IE >1) atribuidos a la utilización de alimentos utilizados en las actividades pecuarias enriquecidos con estos elementos y que llegan al embalse Suata por medio de escorrentías. Lafuente (2011) en su estudio sobre la cuenca del río Elqui (Chile) determinó un alto IE para el Cobre (>1) indicando la existencia de una alta contaminación de los sedimentos de la cuenca por este metal, y en general con respecto a todos los metales analizados a lo largo de toda la cuenca, los niveles de contaminación en los sedimentos fluctúan entre "media" a "severa", donde las subcuencas más "contaminadas" corresponde a la subcuenca del río Turbio.

Índice de Geoacumulación (Igeo).

En la Tabla 23 se presentan los resultados del índice de geoacumulación para los diferentes elementos metálicos presentes en el sedimento de las playas.

Tabla 23.

Índice de geoacumulación para los diferentes elementos metálicos presentes en el sedimento de las playas turísticas de La Guajira.

Metal	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	Igeo	Clasificación
Cr	384,76	-8,46	No contaminado
Pb	90,22	-8,38	No contaminado
V	265,58	-9,22	No contaminado
Cd	1,81	-7,96	No contaminado
Cu	58,33	-10,17	No contaminado
Ni	288,30	-8,47	No contaminado
Zn	436,75	-8,35	No contaminado
Hg	0,21	-11,48	No contaminado

Se puede ver claramente que para todas las zonas de playas turísticas de La Guajira el índice de Geoacumulación alcanza un grado de "no contaminado". Sobre de esta clasificación es posible indicar que los metales pesados no presentan riesgo para los organismos marinos presentes en las costas de La Guajira. Situación similar se determinó para los sedimentos de la

Bahía de Cienfuegos (Cuba) por parte de García-Chamero *et al* (2016) en los que los índices de Geacumulación para los metales pesados fueron evaluados como “no contaminados” o moderadamente contaminados, al presentar valores menores a 1. Calderón & Valdés (2012) determina también sedimentos no contaminados por Cu, Pb y Zn en la bahía San Jorge Antofagasta (Chile) debido a índices de geoacumulación menores que 1. Valdés & Castillo (2014) indican contaminación de los sedimentos del sistema de bahías Caldera (Chile) por Cu y Pb con base en los índices de geoacumulación obtenidos con valores entre 1 y 2. Mello (2012) determina la contaminación por Cr de la cueca del arroyo Carrasco (Uruguay) al obtener índices de geoacumulación mayores que 1, atribuyendo esta situación a la presencia de curtiembres cerca de la zona.

Peces

Concentración de metales en hígado y riñón.

La concentración (mg/Kg) promedio de los metales en hígado y riñón de peces se indican en la Tabla 24. Solo fueron detectados los metales: Pb, Cd, Zn, Ni y Hg.

Tabla 24.

Concentraciones promedio (mg/Kg) de los metales pesados en hígado y riñón de peces (Lutjanus campechanus)

Metal	Concentración (mg/Kg)	Concentración Máxima Nacional ^a	Concentración Máxima Internacional ^b
Pb	0,065	0,5	0,2
Cd	0,0051	0,1	0,05
Ni	2,50	NE	NE
Zn	2,45	NE	NE
Hg	0,050	0,4	0,5

^a ICONTEC 1443 (2009), ^b RCE 466 (2001), NE= No establece

La concentración de Pb fluctuó entre 0,016 y 0,12 mg/Kg con un promedio de 0,065 mg/Kg presentando una desviación estándar de 0,027 mg/Kg. La concentración promedio de Pb en este estudio es inferior (12,5%) a la encontrada por Vásquez *et al* (2008) en la especie *Ariopsis felis* (Bagre) y que la reportada (32,5%) por Álvarez, *et al* (2012) en la especie *Hoplias malabaricus* (Tilapia) (Tabla 25). A pesar de las bajas concentraciones de Pb determinadas en agua y tejido de hígado y riñón de los peces se encontró una correlación significativa (0,441) constituye una evidencia de bioacumulación de este metal en los peces analizados (Tabla 26).

El contenido de Cd en los tejidos se encuentra en concentraciones muy bajas y con poca variabilidad (mínimo 0,005 y máximo 0,006 mg/Kg, $s = 0,00033$ mg/Kg), con un promedio de 0,0051 mg/Kg y una correlación significativa con el presente en el sedimento (-0,419). Al comparar la concentración de cadmio presente en la especie *Lutjanus campechanus* con otras especies de peces, se encuentra que este es muy inferior (1,96%) a la reportada por Ruíz *et al.* (1996) en la especies *Prochilodus magdalenae* (Bocachico) y *Pimelodus clarias* (Barbul); al igual que la registrada por Márquez *et al.* (2008) en la especie *Mugil curema* (Lisa blanca) y *Centropomus undecimalis* (Róbalo). El Níquel se encuentra en concentraciones promedio de 2,5 mg/Kg y casi que invariables ($s = 0,00001$ mg/Kg). Este metal se encuentra en mayor cantidad que la reportada por Márquez *et al.* (2008), en su estudio sobre la especie *Mugil gaimardianus* (Lisa común) y *Cathorops spixi* (Chivo mapale).

Tabla 25.

Contenido de metales pesados (Cd, Ni, Pb, Zn, Hg), registrados en peces dulceacuícolas y marinos de Colombia y otras regiones cercanas.

Peces	Metales (mg/Kg)	Fuente
<i>Lutjanus campechanus</i> (Pargo rojo)	Pb: 0,065 mg/Kg Cd: 0,0051 mg/Kg Ni: 2,5 mg/Kg Zn: 2,45 mg/Kg Hg: 0,050 mg/Kg	Este estudio
<i>Ariopsis felis</i> (Bagre)	Pb: 0,20 mg/Kg Cd: 0,091 mg/Kg Ni: 0,11 mg/Kg Hg: 0,060 mg/Kg	Vásquez <i>et al.</i> (2008)
<i>Prochilodus magdalenae</i> (Bocachico)	Hg: 0,020 mg/Kg	Mancera y Álvarez (2006)
<i>Prochilodus magdalenae</i> (Bocachico)	Pb: 4,76 mg/Kg Cd: 0,256 mg/Kg Zn: 25,49 mg/Kg	Ruiz <i>et al.</i> (1996)
<i>Pimelodus clarias</i> (Barbul)	Cd: 0,104 mg/Kg Zn: 17,38 mg/Kg Pb: No detectado	Ruiz <i>et al.</i> (1996)
<i>Hoplias malabaricus</i> (Tilapia)	Pb: 27,0 mg/Kg Cd: 3,2 mg/Kg Ni: 78,0 mg/Kg Zn: 595,0 mg/Kg Hg: 0,12mg/Kg	Álvarez <i>et al.</i> (2012)

Tabla 25.
(Continuación). Contenido de metales pesados (Cd, Ni, Pb, Zn, Hg), registrados en peces dulceacuícolas y marinos de Colombia y otras regiones cercanas.

Peces	Metales (mg/Kg)	Fuente
<i>Hoplias malabaricus</i> (Tilapia)	Hg: 0,12mg/Kg	MARN, 2001
<i>Mugil curema</i> (Lisa blanca)	Cd: 0,04 mg/Kg Zn: 20,39 mg/Kg Pb: 0,28 mg/Kg Ni: No detectado	Márquez <i>et al.</i> (2008)
<i>Centropomus undecimalis</i> (Róbalo).	Cd: 0,072 mg/Kg Zn: 8,71 mg/Kg Ni: 1,94 mg/Kg Pb: No detectado	Márquez <i>et al.</i> (2008)
<i>Cathorops spixi</i> (Chivo mapale)	Cd: 0,09 mg/Kg Ni: 0,14 mg/Kg Zn: 22,51 mg/Kg Pb: 0,22 mg/Kg	Márquez <i>et al.</i> (2008)
<i>Mugil gaimardianus</i> (Lisa común)	Cd: 0,072 mg/Kg Ni: 0,27 mg/Kg Zn: 17,29 mg/Kg Pb: 0,12 mg/Kg	Márquez <i>et al.</i> (2008)

El zinc es un metal que es requerido por el organismo, sin embargo, un aumento en las concentraciones lo hace tóxico para los organismos acuáticos. Este fue el metal que presentó la mayor variabilidad en todos los organismos de la especie *Lutjanus campechanus* (s= 0,72 mg/Kg y con las concentraciones más altas (Mínimo 1,15 y máximo 3,75 mg/Kg. El zinc es un elemento nutritivo para los organismos, sin embargo, altas concentraciones en los peces influyen

negativamente en el sistema de reproducción, causando problemas en las branquias, generando estrés, abrasión de la piel, hemorragia en las aletas y degeneración de la actividad hepática (Duran *et al.*, 2000). En especies de *Mugil cephalus*, se han reportado bioacumulación de zinc (Plaskett & Potter, 1979). Márquez *et al.* (2008) reportó en su estudio una concentración promedio de Zn de 8,71 mg/Kg, que representan casi cuatro veces mayor que la de este estudio, en varias especies de peces, poniendo de manifiesto un potencial peligro para las especies que habitan dentro de la laguna de Unare (Venezuela).

En el ambiente acuático, el zinc se asocia principalmente con materia en suspensión antes de acumularse finalmente (Sadiq, 1992). Las evidencias sobre la biodisponibilidad del zinc en sedimentos han sido documentadas en investigación de inestabilidad de la población, incrementando el riesgo de desaparición de poblaciones en los ecosistemas en el sedimento (Ross *et al.*, 2002).

El mercurio se presenta en concentración baja (Mínimo 0,017 y máximo 0,16 mg/Kg) con poca variabilidad ($s = 0,037$ mg/Kg) y una concentración promedio de 0,05 mg/Kg casi igual a la reportada por Álvarez *et al.* (2012) para la especie *Hoplias malabaricus* (Tilapia) y por MARN (2001) para la misma especie. Gómez *et al.* (1995), establecieron la concentración de mercurio en muestras de cinco especies de peces obtenidas en aguas del río Magdalena a la altura de los municipios de Honda, Girardot y Neiva (Colombia). Las concentraciones detectadas no sobrepasaron las 0,17 mg/Kg a excepción de *Astyanax fasciatus* (Mojarra) que presentó un valor de 0,36 mg/Kg en la zona de Neiva.

Ruiz *et al.* (1996), encontraron que la contaminación por metales pesados (Cd, Cu, Hg, Pb, Zn), es peligrosa en el caso del mercurio y del cadmio que exhiben niveles que pueden presentar un peligro para la salud de los pescadores y sus familias en la localidad de Honda, sobre el río Magdalena, que consumen Nicuro y Bocachico, especies en las que las concentraciones de

mercurio encontradas llegaron a valores máximos de 2,6 y 3,53 mg/kg de Hg, y las de cadmio a valores de 104 y 256 mg/kg de Cd, respectivamente.

Tabla 26.
Correlación de los metales Peces-Sedimento.

	Metal-Peces
Pb-Sedimento	0,152 p =0,000
Cd-Sedimento	0,173 p =0,000
Ni –Sedimento	0,216 p =0,000
Zn-Sedimento	0,215 p =0,000
Hg- Sedimento	0,340 p =0,000

Según estudios llevados a cabo por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de EE.UU (NOAA, 1999), las concentraciones de Ni, Pb y Zn que pueden ser toleradas por la mayoría de organismos bentónicos son: 16, 31 y 120 mg/Kg, respectivamente. Al comparar estos límites de tolerancia para playas de La Guajira, se puede determinar que la especie *Lutjanus campechanus* a la que se le midió el contenido de metales, presentó concentraciones de Ni, Pb y Zn, dentro del límite de tolerancia.

El Plomo, Cromo, Cadmio y Mercurio son metales no esenciales o no se les conoce función metabólica. No obstante su toxicidad y biodisponibilidad están bajo el control de procesos o rutas metabólicas específicas de depuración y transformación dentro del organismo. Los niveles de los metales Pb, Cr, Cd y Hg obtenidos en los peces en los distintos sitios de las playas fueron similares. Sin embargo el origen y la biodisponibilidad de los metales pueden diferir debido a las condiciones que exista en cada sitio. Estos metales pesados pueden estar principalmente

relacionados con la descomposición de la materia orgánica y liberación metálica en el medio, producto de los picos de surgencia costera que se presentan en la zona. El cadmio muestra un comportamiento biogeoquímico muy similar al de los nutrientes, principalmente al de los fosfatos, y por lo tanto parece ser controlado por el ciclo de la materia orgánica presente en la columna de agua. Esta característica hace las aguas de surgencia enriquecidas, constituyan la principal fuente de este elemento para los organismos (Acosta & Lodeiros, 2004).

De manera general no se observa una correlación lineal, positiva o negativa, significativa entre los metales; lo que puede indicar que estos no estarían influyendo en rutas metabólicas, o interactuando con otros metales para favorecer su incorporación (correlación positiva) o liberación (correlación negativa) (Tabla 27). La concentración de los elementos Pb, Cd y Hg determinada en hígado y riñón se encontró por debajo de los niveles máximos establecidos por la norma nacional, ICONTEC 1443 (2009), para pescado entero, medallones y trozos, y al contenido máximo en productos alimenticios correspondiente al RCE 466 (2001) de la legislación vigente de la Comisión Europea. (Tabla 24).

Tabla 27.
Matriz de correlación entre metales en los peces.

	Pb	Cd	Ni	Zn	Hg
Pb	1				
Cd	0,380	1			
Ni	0,250	0,250	1		
Zn	-0,94	-0,218	0,250	1	
Hg	0,334	0,157	0,250	0,336	1

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

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

Factor de Bioacumulación (BFC).

Los factores de bioacumulación de los distintos metales se presentan en la Tabla 28.

Tabla 28.
Factores de Bioacumulación (BFC).

Metal	BFC
Pb	0,72
Cd	2,82
Ni	8,67
Zn	5,61
Hg	238,1

El factor de bioacumulación calculado en este estudio (>1 en todos los casos, excepto el Pb), sugiere que ocurre un traspaso significativo de los metales presentes en los sedimentos hacia los niveles tróficos superiores, especialmente para el caso del Hg. Este factor permite inferir que para el caso del Cd, Ni, Zn y Hg hay un proceso de bioacumulación activa en los tejidos de los organismos estudiados. Una situación contraria a este estudio indican Castro & Valdés (2012) en su estudio sobre las especies *Molusca* y *Echinodermata* en la bahía de San Jorge (Chile), cuyos factores de bioacumulación para el Cu, Zn y Pb tuvieron valores menores a 1, permitiendo inferir que no hay evidencias de bioacumulación en los organismos. Por su parte García-Chamorro *et al.* (2016) por medio de su estudio en la bahía Cien Fuegos (Cuba), logra determinar que la especie *Perna viridicie* (Molusca-Bivalvia) es un organismo categorizado como bajo bioconcentrador de mercurio, sin embargo puede ser utilizado como centinela de la calidad de las aguas, pues bioconcentra aproximadamente cien veces los niveles de mercurio presentes en el agua de mar.

Conclusiones

Las concentraciones de Cr, Cd, V, Zn, Cu, Ni, Pb y Hg en los sedimentos superficiales de las playas turísticas de La Guajira, están asociadas directamente al aporte terrígeno y natural de esos metales en dichos ecosistemas.

Los metales pesados en los sedimentos superficiales de las playas turísticas en La Guajira, de acuerdo a su concentración, se presentan en el siguiente orden: Zn > Cr > Ni > V > Pb > Cu > Cd > Hg.

Del análisis comparativo con los valores reportados por Sadiq, 1992 para sedimentos no contaminados, todos los metales son inferiores a estos valores a excepción del hierro., lo que indica que los sedimentos presentan una contaminación por este metal.

El resultado del índice de Geoacumulacion indica que en las playas turísticas de La Guajira no hay contaminación antropogénica de metales (sin tener en cuenta el hierro), por sus valores negativos podrían ser de origen litogénico o existir anomalías geoquímicas en la zona.

La fauna acuática y el sustrato de las playas de La Guajira presentan concentraciones no elevadas de metales pesados, los que en ninguno de los casos sobrepasan la normativa nacional e internacional, de tal forma que los metales pesados no presentan riesgo para los organismos marinos presentes en el ecosistema marino, presentándose en niveles tolerantes. Estos metales, al compararlos entre sí, no presentan diferencias estadísticamente significativas, se encuentran en cantidades inmovilizados en el sedimento, especialmente el Ni, Cu y Hg y no se encuentran biodisponibles en el agua debido al pH elevado (8-9).

Es probable que bajo el sedimento estudiado, aún permanezca sustrato original no removido, que ocasione un aumento en las concentraciones de metales y/o que las actividades antrópicas cercanas continúan generando un impacto en estas zonas.

La especie *Lutjanus campechanu* (Pargo rojo) puede ser utilizada como organismo centinela en el programa de monitoreo de la calidad de las aguas de la costa de La Guajira, pues bioconcentra más de doscientas veces los niveles de mercurio presentes en el agua de mar. Las observaciones realizadas sobre el Hg, sugieren sin embargo una posible exposición crónica a concentraciones naturales del mismo y por lo tanto se recomienda el seguimiento de este metal, particularmente en las especies sujetas a consumo humano.

Referencias Bibliográficas

- Acosta, V., Ladeiras, C., Senior, W & Martínez, G (2002). Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *Interciencia*, 27 (12): 686-690.
- Acosta, V., Ladeiras, C. (2004). Metales pesados en la almeja *Tivela Macroides* Born, 1778 (Bivalvia Venedidae) en localidades costeras con diferentes grados de contaminación en Venezuela. *Ciencias Marinas*, 30 (2): 323-333.
- Adriano, D. (1986). Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York
- Allen A., Nemitz E., Shia J., Harrison M., Greenwood, J. (2001). Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. School of Earth Sciences and Geography, Kingston University, Kingston upon Thames. United Kingdom.
- Álvarez, M., Aru, R., Barrero, M., González, E., González, Y., Sepúlveda, G. (2012). Estudio biogeoquímico del Embalse Suata, Venezuela, de acuerdo al contenido metálico de sus sedimentos de fondo, aguas y peces. *Avances de Ciencias e Ingeniería*, 3(1): 103-114.
- Amiard, J., Geffard, A., Amiard-Triquet, C & Crouzet, C. (2007). Relationship between the lability of sediment-bound metals (Cd, Cu, Zn) and their bioaccumulation in benthic invertebrates. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72: 511-521.
- Andrés, S., Ribeyre, F., Tourencq, J., Boudou, A. (2000). Interspecific comparison of cadmium and zinc contamination in the organs of four fish species along a polymetallic pollution gradient (lot River, France), *Science Total Environment*, 248: 11-25.

- APAAHA-AWWA- WPCF (American Public Health Association Water Works Association and Water Pollution Control Federation). (2012). Standard Methods for the examination of water and wastewater. 22. Ed. New York.
- Arévalo, M & Franco, A. (2008). Características oceanográficas de la urgencia frente a la Ensenada de Gaira, departamento del Magdalena, época seca menor de 2006. *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras*, 37(2): 131-162.
- Artaxo, P., De Campos, R., Fernandes, E., Martins, J., Zifan, X., Lindqvist, O., Fernandez-Jimenez, M & Maenhaut, W. (2000). Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon Basin. *Atmos. Environ.*, 34(24): 4085-4096.
- Arúz, D., García, A., Rodríguez, F., Zarate, M. (2013). Nivel de contaminación y distribución espacial de metales pesados en sedimentos superficiales de Bahía Damas, Isla Coiba. I + D Tecnológico-RIDTEC, 9(2): 14-23.
- Ávila, P., Ferreira da Silva, E., Salgueiro, A. & Farinha, J. (2008). Geochemistry and mineralogy of mill tailings impoundments from the Panasqueira Mine (Portugal): Implications for the Surrounding Environment. *Mine Water Environ.* 27: 210-224.
- Báez, A., García R., Belmont R. (2001). Trace heavy elements in rain water collected in México city. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Baró, J. & Alemany, R. (2000). Estadística II. Ed. Fundació per a la Universitat Oberta de Catalunya. Barcelona.
- Bartik, M & Piskac, A. (1981). Veterinary Toxicology. Elsevier. Amsterdam.
- Bonilla, J & González, C. (1992) Algunos aspectos geológicos y características químicas en los sedimentos de la Laguna de Piritu. Estado Anzoátegui, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico*. Univ. Oriente 31: 45-55.

- Bonilla, J. & Lin, A. (1979). Materia orgánica de los sedimentos superficiales del Golfo de Paría y Cariaco, Venezuela. *Boletín. Instituto Oceanográfico*. Venezuela. Universidad de Oriente. 18 (1&2): 37-52
- Buchman, M. (2008). Screening Quick Reference Tables (SQuiRTs). NOAA OR&R report 08-1 Seattle WA, office of response and restoration division, national oceanic and atmospheric administration.
- Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J. (2003). Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *The Science of the Total Environment*, 301(1-3): 239-250.
- Castro, C & Valdés, J. (2012). Contenido de metales en sedimentos y organismos bentónicos de la bahía San Jorge, Antofagasta, Chile. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 47(1): 121-133.
- Cherter, R. & Voutsinou, F. (1981). The Inicial Assesment of Trace Metals Pollution in Coastal Sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 12(3): 84-91
- Chester, R & Messiha-Hanna, R. (1970). Trace Element Partition Patterns in North Atlantic Deep-Sea Sediments. *Geoc. Cosmochim. Acta*. 34: 1121-1128.
- Cifuentes, J., Torres, P., Frias, M. (2003). El océano y sus recursos III. Las ciencias del mar. 3^a edición. Editorial Fondo de Cultura Económica. México D.F.
- Cobelo, A., Priego, R. & Nieto, O. (2003). Especiación química del plomo disuelto en ambientes contaminados. Caso de estudio: la Ría de Pontevedra (NO España). *Ciencias Marinas*, 29(4): 377-388
- CONAMA-Consejo Nacional del Medio Ambiente de Brasil. (1986). Resolución CONAMA No 20. Del 18 de Junio de 1986.

- Corpoguajira- Corporación Autónoma Regional de La Guajira. (2012). Atlas Ambiental del Departamento de La Guajira
- Delgado, J. (2012). Estudio de la contaminación por metales pesados en la Cuenca baja del río Guadiana. Tesis de Maestría. Departamento. de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva. España.
- Duan, Y, Guttman, S., Oris, j., Bailer, A. (2000), Genotype and toxicity relationships among *Hyalella azteca*: I. Acute exposed to metals or low pH. *Environ. Tox. Chem*, 19: 1414-1421
- Espinoza, L. (2001). Aspectos químicos de los sedimentos superficiales de los litorales norte y sur del Golfo de Cariaco. Trabajo de pregrado. Departamento de Química. Universidad de Oriente, Cumaná
- Estándares Nacionales de Calidad de Agua de Perú. Decreto Supremo No 002_2008. MINAN. Categoría 4. Conservación del Ambiente Acuático. Disponible en : faolex.fao.org/docs/pdf/per91588.pdf
- Fergusson J. (1990). *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press, New Zealand.
- Fermín, I. (2002). Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales de la Laguna de Unare. Trabajo de postgrado. Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná.
- From, P & Stokes, R. (1962). Assimilation and metabolism of chromium by trout. *Journal Water Pollution Control Federal*, 34: 1151-1155.

- Frumkin, H & Gerberding, J.(2008). Toxicological profile. U.S. department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic. Substances and Disease Registry. Disponible en <http://www.atsdr.cdc.gov>.
- Gamboa B., Bonilla J. (1983). Distribución de metales (Fe, Mn, Cu, Zn) en sedimentos superficiales de la Cuenca Tuy- Cariaco. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 22 (1 y 2): 103-110
- Garay, J., Martin, B., Ramírez, A., Vélez, W. Troncoso, H. Lozano, J. Acosta, B. Cadavid, A. Lancheros, O. Medina, M. Rondón. (2001). Diagnóstico y evaluación de la calidad ambiental marina en el Caribe y Pacífico Colombiano. Red de vigilancia para la conservación y protección de las aguas marinas y costera de Colombia –REDCAM. Informe técnico final, INVEMAR. Santa Marta
- Garay, J et al. (2004). Programa Nacional de Investigación, Evaluación, Prevención, Reducción y Control de Fuentes Terrestres y Marinas de Contaminación del Mar- PNICM. Invemar. Santa Marta.
- Garbanatti, M., González, P., Antón, R., Mallea, M. (2005). Características fisicoquímicas, capacidad buffer y establecimiento de la línea base ambiental del rio Grande, San Luis, Argentina. *Revista ecológica Austral*, 15: 59-71.
- García, L. (1998). Distribución de compuestos organoclorados en peces del Mediterraneo Noroccidental. Metabolismo oxidativo y mecanismos de defensa. Tesis de doctorado. Ciencias del Mar. Facultad de Biología. Universidad de Barcelona. España.
- García, V., I. González, R. Orozco, S. Carrasco. (2014). Metales pesados en organismos marinos de la Zona Costera entre Punta San Juan y San Nicolás Marcana, Perú. IV Congreso de Ciencias de Mar de Perú. Lima.

- García-Chamero, A., Gómez-Batista, M., Alonso-Hernández, C., Helguera-Pedraza, Y., Chamero-Lago, D., Torres-Marín, A. (2016). Distribución de mercurio en la Bahía de Cienfuegos. Evaluación de *Perna viridis* (Mollusca: Bivalvia) como bioconcentrador. *Revista Cubana de Química*, 28 (1): 507-519.
- Gómez, Q., Martínez, R., Podlesky, E. (1995). Contenido de mercurio en varias especies de peces del río Magdalena y en harinas comerciales de pescado, 1993, en: informe técnico mercurio: un contaminante ambiental ubicuo y peligroso para la salud humana. *Biomédica*, 15(3)183.
- González, H. (1985). Contaminación de los Sedimentos por Metales Pesados. *Cap. 13. Investigación y Control de la Contaminación de la Bahía de la Habana*, (1): 201-206.
- Gray N. (1996). Calidad del Agua Potable, problemas y soluciones. Acribia (ed). Zaragoza.
- Guevara, S. (2003). Distribución y comportamiento de metales pesados en las aguas del Río Elqui y sus tributarios. Tesis de ingeniero Civil Ambiental. Universidad de La Serena, Chile
- Guillen, R. (1982). Análisis químico de los elementos: Cu, Cr, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, Co, As, Hg y carbonato orgánico en los sedimentos del Río Tuy. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.
- Güler, G., Thyne G., McCray J., Turner, A. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*, 10: 455–474.
- Gutiérrez- Galindo, F., Flores, M., Ortega, V & Villaescusa, J. (1994). Metales Pesados en Sedimentos de la Costa Fronteriza Baja California” (México)- California (EUA). *Ciencias. Marinas.*, 20 (1). 105-124.

- Hernández, J & González, H. (1993). Metales pesados en la Bahía Manatí. Cuba. Boletín de Investigaciones marinas. INVEMAR. Santa Marta, 22: 60-68.
- ICONTEC- Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC. (2009). NTC 1443. Productos de la pesca y acuicultura. Pescado entero, medallones y trozos, refrigerados o congelados. ICONTEC.
- IGAC- Instituto Geográfico Agustín Codazzi .(2006). Métodos Analíticos del laboratorio de Suelos. Bogotá.
- Johnson, R. (1996). Elementary statistics. Belmont. Duxbury Press.
- Karbassi, A., Nabi - Bidhendi, G., Bayati, I. (2005). Environmental geochemistry of heavy metals in a sediment core off bushehr , Persian Gulf. *Environ. Helat. Sci. Ing*, 2(4). 255-260.
- Ke, C & Wang, W. (1992). Trace ingestion and assimilation by the green mussel *Perna viridis* in a phytoplankton and sediment mixture. *Mar Biol*, 140: 327-335.
- Lacerda, L., Freixo, J & Coelho, S. (1997). The effect of *Spartina alterniflora* Loisel on trace metals accumulation in inter-tidal sediments. *Mangro. Salt. Marsh.*, 1: 201-209.
- Lafuente, C. (2011). Geoquímica de aguas y sedimentos de la cuenca del río Elqui. Tercera campaña de monitoreo, proyecto caminar, y visión de síntesis. Tesis de pregrado. Departamento de Minas. Facultad de Ingeniería. Universidad de La Serena. Chile
- Lepeltier, C. (1969). A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Economic Geology*. 14: 538-550.
- Lévy, J & Varela, J. (2003). Análisis Multivariable para Ciencias Sociales. Prentice Hall, 896 p.

- Mancera, N & Álvarez, R. (2006). Estado del conocimiento de las concentraciones de mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia. *Acta Biológica Colombiana*, 11(1): 3-23
- MARN. (2001). Concentración de metales pesados en aguas, sedimentos, tejido muscular, hígado y vísceras de peces del Lago de Valencia, Estado. Aragua. Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. Dirección General de Calidad Ambiental - Laboratorio Dirección Estatal Ambiental. En: Instrumentos Jurídicos Nacionales para la Gestión del Mercurio, sus compuestos y sus Desechos
- Márquez, A., Senior, W., Fermín, I., Martínez, G., Castañeda, J., González, A. (2008). Cuantificación de las concentraciones de metales pesados en tejidos de peces y crustáceos de la Laguna de Unare, estado Anzoátegui, Venezuela. *Revista Científica*. (Venezuela): 18: 73-86.
- Márquez, J. (2003). Algunos aspectos de la condición ambiental, la calidad del agua y sedimentos del Golfo de Santa Fe. Trabajo de pregrado. Departamento de Química. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- Marrugo, J. & Negrete, R. (2011). Evaluación de la contaminación por metales pesados en la Ciénaga La Soledad y Bahía de Cispatá, cuenca del Bajo Sinú, departamento de Córdoba. Facultad de Ciencias Básicas. Departamento de Química. Universidad de Córdoba. Montería.
- Martín-Guzmán, P. (1991). Curso básico de estadística económica. Editorial AC, Madrid.
- Martínez, G. (2002). Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad del Oriente, 41 (1-2): 83-96.

- McDonald, D., Reader, J., Dalziel, T. (1989). The combined effects of pH and trace metals on fish ionoregulation. Cambridge University Press. Cambridge. Inglaterra.
- Mello, L. (2012). Distribución espacial de metales pesados en la Cuenca del Arroyo Carrasco y su relación con el uso de la cuenca asociada. Trabajo de Maestría. Facultad de Ciencias. Programa de Maestría en Ciencias Ambientales. Universidad de La República. Uruguay.
- Minsalud-Ministerio de Salud. (1984). Decreto No 1594 del 26 de junio. Por el cual se reglamenta parcialmente el Título 1 de la Ley 9 de 1979m así como el Capítulo II del Título IV –Parte III-Libro II y el Título III de la Parte III –Libro I –del Decreto –Ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos.
- Montemayor, C. (2007), Diccionario del náhuatl en el español de México, GDF-UNAM, p. 64.
- Moore, J. & Ramamoorthy, S. (1984). *Heavy metals in natural waters*. Springer-Verlog, New York.
- Mountouris, A., Voutsas, E & D Tassios,. (2002). Bioconcentration of heavy metals in aquatic environments: the importance of bioavailability. *Marine Pollution Bulletin* 44: 1136-1141.
- Mudarra, O. (2002). Hidroquímica de la Ensenada de Puerto Escondido, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química. Universidad de Oriente. Cumaná.
- Müller, G. (1979). Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau*. 79: 778-783.
- Navarro, J., Aguilar, I., López, J. (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas*, 16(2): 10-25.

- NOAA- National Oceanic and Atmospheric Administration. (1999). Sediment quality guidelines developed for the National Status and Trends Program. [ccma.nos.noaa.gov/publications/sqg.pdf]. Revisado: Junio 2016.
- Nogami, E., Kimura, C., Rodrigues, C., Malagutti, A., Lenzi, E., Nozaki, J. (2000). Effects of dietary cadmium and its bioconcentration in tilapia *Oreochromis niloticus*. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 45 (3): 291-295.
- NOM-001-ECO. (1996). Estándares Nacionales Calidad del Agua. México D.F
- Nordberg, G. (1998). Metales: propiedades químicas y toxicidad". *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*., Cap. 63: 2-51.
- OME, (2008). Guidelines for Identifying, Assessing and Managing Contaminated Sediments in Ontario: An Integrated Approach. Ontario Ministry of the Environment. Disponible en: [http:// www.ene.gov.on.ca/publications/6658e. pdf](http://www.ene.gov.on.ca/publications/6658e.pdf). Consultado en: Marzo, 2016
- Páez García (1998). Determinación de metales pesados en las partículas del aire. Trabajo de grado (MSc Ingeniería Civil), Universidad de Los Andes. Bogotá, Colombia.
- Palacio, J. (2007). Ecotoxicología Acuática. Primera Edición. Universidad de Antioquía. Medellín.
- Panebianco, M. (2011). Análisis de los niveles de metales pesados (Pb, Cu, Cr, Zn, Ni y Cd) y aspectos reproductivos del delfín franciscana (*Pontoporia blainvillei*). Tesis doctoral. Universidad de Buenos Aires. Argentina
- Peña – Icart, M., M. Villanueva, C. Mendiguchia, C. Moreno, A. Pomares. (2012). Estudio de Contaminación por metales pesados en sedimentos del Río San Pedro en la Bahía de Cádiz, España y de la Bahía de Cienfuegos, Cuba. VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica. La Habana. Cuba.

- Peña Sánchez de Rivera, D. (1987). Estadística. Modelos y Métodos. Volumen 2. Alianza Editorial. Madrid.
- Perales, J., Garrido, C., Ramírez, M. (2012), Definición y desarrollo de controles de investigación para determinar la magnitud de la contaminación accidental y de los impactos producidos por episodios contaminantes en el litoral andaluz. Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Cádiz. Informe final, Puerto Real.
- Pérez, L & Hernández, L. (2006). Determinación de metales pesados en partículas respirables e identificación de fuentes de emisión, a partir de un muestreo atmosférico en la localidad de Puente Aranda en la ciudad de Bogotá. Tesis de grado. Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria. Universidad de La Salle. Bogotá.
- Pis, M., Delgado, G., Hernández, Daniel., Diez, J., Martínez, Y., Martínez, A., Rico, O. (2014). Contaminantes químicos en agua, sedimento y camarón rosado *Farfantepenaeus notialis* del golfo de Guacanayabo. *Revista Electrónica de Veterinaria- REDVET*, 15 (2): 1-12.
- Plaskett, D & Potter, J. (1979). Heavy metals concentration in the muscle tissue of 122 species of teleost from Cockburn Sound, Western Australia. *Austr. J. Freshwater. Res.*, 30: 607-616.
- PNUMA- Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (1995). Programa de acción mundial para la protección del medio marino frente a las actividades realizadas en tierra. Conferencia intergubernamental para la adopción de un programa de acción mundial. Washington.
- PNUMA- Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (1999). XII Reunión del Foro de Ministros de Medio Ambiente de América Latina y el Caribe. Bridgetown, Barbados.

- PNUMA- Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (2009). Perspectiva regional sobre las fuentes de contaminación de origen terrestre en la región del Gran Caribe. Informe Técnico del PAC No 33.
- Quintero, L., Agudelo, E., Quintana, Y., Cardona, S., Osorio, A. (2010). Determinación de indicadores para la calidad de agua, sedimentos y suelos, marinos y costeros en puertos colombianos. *Gestión y Ambiente*, 13(3): 51-64.
- Rainbow, P. (1995). Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 183-192.
- Ramírez, O. (2011). Evaluación de la contaminación por metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos en especímenes de Lenguado Senegales (*Solea senegalensis*). Aplicación de Biomarcadores. Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales. Universidad de Cádiz.
- RCE 466. (2001). Reglamento (CE) n° 466/2001 de la Comisión. Contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. DO L 77 de 16.3.2001, pp 1/13.
- Reid, S., D. MacDonlad.(1991). Metal binding activity of the gills of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Canadian Journal of Fish Aquatic Sciences*. 48.
- Rodríguez, E., Romero, D., Martínez, G., Fermín, I & Senior, W. (2012) *Influencia del río Manzanares en la biodisponibilidad de metales pesados (Co, Cr, Pb, Zn) en la zona costera frente a la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela. Avances en Química*, 7(1): 57-63
- Romero J. (2005). Calidad del Agua. Nuevas Ediciones LTDA (ed). Bogotá.

- Ross, K., Cooper, N., Bidwell, J., Elder, J. (2002). Genetic diversity and metal tolerance of two marine species: a comparison between populations from contaminated and reference sites. *Mar. Poll. Bull.*, 44: 671-679.
- Rubio, B., Nombela, M & Vilas, F. (2000). Geochemistry of majors and trace elements in sediment of the Ria deVigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar. Poll. Bull.* 40 (11): 968-980.
- Rubio, B., Nombela, M., Vilas, F., Alejo, I., García-Gil, S., García-Gil, G & Pazos, O. (1995). Distribución y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos actuales de la parte interna de la Ría de Pontevedra. *Thalassas*. 11: 35-45.
- Rubio, B., Gago, L., Vilas, F., Nombela, M., Garcia-Gil, S., Alejo, I., Pazos, O. (1996) Interpretación de tendencias históricas de contaminación por metales pesados en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra. *Thalassas* 12: 137-152.
- Ruiz, F., Fandiño, C., Romero, G., Guevara, M. (1996). Contaminación de peces por metales pesados en el río Magdalena. *Licania arbórea*, 1(1):18-22.
- Sadiq, M. (1992). Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. *Series Advisors Enviromental Science and Pollution Control Series*. Marcel Dekker, N. Inc., New York
- Santos, A., Alonso, E., Callejón, M & Jiménez, J. (2002). Heavy metal content and speciation in groundwater of the Guadiamar river basin. *Chemosphere* 48: 279-285.
- Senior, W., Castañeda, J & Martínez, G. (1999). Estudio oceanográfico y calidad de agua y sedimentos del nororiente de Venezuela: caso del sistema lagunar Unare-Píritu. Departamento de Oceanografía. Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente. Cumaná (Informe Técnico).

- Shaule, B & Patterson, C. (1983). Perturbation of the natural Pb depth profile in the Sargasso Sea by industrial Pb. In Wong, C. S., Boyle, E., Bruland, K. W., Burton, J. D., and Golberg, E. D. (eds), *Trace Metals in Sea Water*. Plenum Press, New York, 487-503.
- Shrestha, K., Ruiz de Quilarte, X. (1989). A preliminary study of mercury contamination in the surface soil and river sedimento of the Roscio District, Bolivar state, Venezuela. *Sci. Total Environ*, 79: 233-239.
- Silva, N & Guerra, D. (2008). Distribución de la temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y nutrientes en el canal Pulluce-Chacabuco. Chile (crucero CIMAR o fiordos). *Revista Ciencia y Tecnología del Mar*, 31 (2): 29-43.
- SSPD - Superintendencia de Servicios Públicos Domiciliarios. (2006). Informe Anual de Servicios Públicos de Colombia. 2006, Informe de Vigilancia.
- Steer, R., Arias-Isaza, F., Ramos, A., Sierra-Correa, A., Alonso, D., Ocampo, P. (1997). Documento base para la elaboración de la “Política Nacional de Ordenamiento Integrado de las Zonas Costeras Colombianas”. Documento de Consultoría para el Ministerio del Medio Ambiente. Serie Publicaciones Especiales No 6. Santa Marta.
- Stehly, G & Hayton, W. (1990). Effect of pH on the accumulation kinetics of pentachlorophenol in goldfish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 19 (3): 464-470.
- Stum, A., Cravedi, J., Perdu, E., Barandat, M., Segner, H. (2001). Effects of prochloraz and nonylphenol diethoxylate on hepatic biotransformation enzymes in trout: a comparative in vitro/in vivo-assessment using cultured hepatocytes. *Aquatic Toxicology*, 53 (3-4): 229-245.

- Takasusuki, J., Araujo, M., Fernandes, M. (2004). Effect of water Ph on copper toxicity in the neotropical fish, *Prochilodus scrofa* (Prochilodontidae). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 72(5): 1075-1082.
- Taylor, S. (1964). Abundance of Chemical Elements in the Continental Crust, a New Table. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 28, 1273-1285.
- Taylor, P. (1993). The state of marine environment: A critique of the work and role of the Joint Group of Experts on Scientific Aspect of Marine Pollution (GESAM). *Mar. Poll. Bull.*, 26(3): 120-127
- Thyne, G., Güler, C., Poeter, E. (2004). Sequential analysis of hydrochemical data for watershed characterization. *Ground Water*, 42(5): 711-723.
- Turekian, K. & Wedepohl, K (1961). "Distribution of the elements in some major units of the earth's crust". *Bull. Geol. Soc. Am*, 72: 175-192.
- URS Holding, Inc. (2006). Anteproyecto de Normas de Aguas Marinas y Costeras. Panamá
- Usha, A & Ramamurthi, R (1989) Histopathological alterations in the liver of freshwater teleost tilapia mossambica in response to cadmium toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety* .17.
- Valdés, J & Castillo, A. (2014). Evaluación de la calidad ambiental de los sedimentos marinos en el sistema de bahías de Caldera (27°S), Chile. *Lat. Am. J. Aquat. Res.*, 42(3): 497-513
- Vázquez, F., Tomás, R., Florville, Al., Herrera, M., & Díaz de León, L. (2008). Metales pesados en tejido muscular del bagre *Ariopsis felis* en el sur del golfo de México (2001-2004). *Lat. Am. J. Aquat. Res*, 36(2): 223-233.
- Viarengo, A. (1985). Biochemical effects of trace metals. *Marine Pollution Bulletin*, 16 (4): 155-158.

- Vivas –Aguas, J., Tosic, M., Sánchez, J., Narváez, S., Cadavid, B., Bautista, P., Betancourt, J., Parra, L., Echeverry, L y Espinosa., L. (2010). Diagnóstico y evaluación de la calidad ambiental marina en el Caribe y Pacífico Colombiano. Red de vigilancia para la conservación y protección de las aguas marinas y costera de Colombia –REDCAM. Informe técnico 2010, INVEMAR. Santa Marta.
- Vivas-Aguas, J., Espinosa, L., Sánchez, J., Cadavid, B., Bautista, P., Quintero, M., Betancourt, J., Parra, J., Parra, L., Cuadrado, I., Ibarra, K. (2012). Diagnóstico y evaluación de la calidad ambiental marina en el Caribe y Pacífico Colombiano. Red de vigilancia para la conservación y protección de las aguas marinas y costera de Colombia –REDCAM. Informe técnico 2012, INVEMAR. Santa Marta.
- Wannaz, D., Carreras, H., Pérez, C., Pignata, M. (2006). Assessment of heavy metal accumulation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina. *Science of Total Environment*, 361: 267-278.
- Wells, M. & Mayer, L. (1991). Variations in the chemical lability of iron in estuarine coastal and shelf waters and its implications for phytoplankton. *Marine Chemistry*, 32: 195-210
- Wild, C., Hoegh-Guldberg, M., Nauman, M., Colombo-Pallota, M., Ateweberhan, W., Fitt, R., Iglesias-Prieto, C., Palmer, J., Baythell, J., Ortíz, Y., Van Woessik, R. (2011). Climate change impedes scleractinian corals as primary reef ecosystem engineers. *Marine and Freshwater Research*, 62: 205-215.
- Witters, H. (1998). Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 41(1): 90-95.