

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



**ESTUDIO BIOGEOQUÍMICO DEL EMBALSE SUATA DE ACUERDO AL CONTENIDO
DE METALES PESADOS EN SUS SEDIMENTOS, AGUAS Y PECES**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante La ilustre Universidad Central de
Venezuela por la Br. Greydi Lorena
Sepúlveda para optar al título de
Licenciada en Química.

Caracas, Marzo 2009.

RESUMEN

Se llevó a cabo el estudio biogeoquímico del embalse Suata, ubicado en el Estado Aragua, a través de la determinación de metales pesados en sus sedimentos, aguas y peces, durante el periodo mayo – octubre de 2008. Las muestras fueron recolectadas mensualmente en dos estaciones del embalse, separadas por una distancia de 3270 m.

En sedimentos, se determinó la concentración total de los elementos minoritarios: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, Hg y Mn, y mayoritarios: Fe, Ti, Ca, Mg, Al y Si, así como el fraccionamiento químico de los mismos. Para ello se siguieron la Norma EPA 3052 para la digestión total de los elementos y el esquema de extracción secuencial BCR modificado. El análisis de los sedimentos se realizó mediante las técnicas de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) y espectrometría de fluorescencia atómica con atomización en vapor frío (CV-AFS).

En aguas, se determinó la concentración de los elementos: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Hg a dos profundidades de la columna de agua en las dos estaciones de recolección, mediante espectrometría de fluorescencia atómica con atomización en vapor frío (CV-AFS) para la determinación de Hg y empleando espectroscopia de absorción electrotérmica (ETAAS) para la determinación de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb, siguiendo las metodologías optimizadas para cada caso.

En peces, se determinó la concentración de los elementos: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Hg, en muestras de músculo e hígado, mediante espectrometría de absorción atómica con atomización en vapor frío (CV-AAS) y espectroscopia de absorción electrotérmica (ETAAS). Las especies recolectadas pertenecían a la familia de Guabinas (*Hoplias malabaricus*).

De acuerdo al Factor de Enriquecimiento (*FE*) y el Índice de Geoacumulación (I_{geo}), determinados en base a las concentraciones consideradas líneas base de uso internacional ^{51]}, los sedimentos superficiales del embalse Suata se encuentran enriquecidos con Cd y Zn los cuales pueden provenir de fuentes antrópicas. Según el I_{geo} los sedimentos se encuentran en el grado de: moderado a fuertemente contaminados con Cd y Zn, y de no contaminados a moderadamente contaminados con Cr, Cu y Mn.

Las correlaciones interelementales determinadas en sedimentos, empleando el coeficiente de Spearman como indicador, sugieren un origen común y litogénico para los elementos Co, Cr, Ni, Mg y Ti. El Cd y el Zn se encontraron relacionados, pareciendo ingresar al medio por fuentes antrópicas.

Los resultados del fraccionamiento químico indicaron que la disponibilidad de los metales pesados en los sedimentos presenta el siguiente orden para cada estación: Estación E_1 : $Mn \geq Zn > Ni > Co > Cd > Cr > Cu$ y Estación E_2 : $Mn > Zn > Co > Ni > Cr > Cd > Cu$. El riesgo que representa la presencia de estos elementos en los sedimentos para el cuerpo de agua, solo sería cierto bajo condiciones fisicoquímicas que favorezcan el intercambio.

La concentración de los metales analizados en todas las muestras de agua, se encontraron por debajo de las concentraciones máximas permitidas en aguas de este tipo reportadas por la EPA ^[45] y por el MARNR ^[47]. Sin embargo, la concentración de todos los elementos sobrepasa los valores máximos permitidos por la EPA ^[90] para el contenido metálico en agua potable. En base a estos criterios, el agua del embalse Suata es apta para ser usada como agua de riego para la agricultura de la zona y fines recreativos, pero no es apta para ser empleada como agua potable para el consumo humano.

Los niveles del contenido de metales no presentaron variaciones importantes dentro de la columna de agua, concordando con la homogeneidad encontrada en los parámetros fisicoquímicos del agua como pH, conductividad, contenido de oxígeno disuelto y temperatura.

Además, no se encontró correlación entre la concentración de los metales en los sedimentos y en las aguas. Esto se debe, a que bajo las condiciones fisicoquímicas que se encuentran en el embalse, los metales permanecen inmovilizados en los sedimentos, por lo que las variaciones estacionales se deben al aporte por escorrentías en los alrededores del embalse.

Por otra parte, la concentración encontrada de todos los elementos estudiados en músculo de peces está por debajo de los valores máximos permitidos por las Normas COVENIN ^[49,50], por lo que el consumo de peces del Embalse Suata no representa riesgos de salud pública, por lo menos en lo que a contaminación por los metales analizados se refiere. Las concentraciones de los elementos halladas en el hígado fueron superiores a los valores encontrados en músculo de los peces, a excepción del Cr que presentó mayor acumulación en músculo.

Las concentraciones de los metales estudiados en los peces no presentaron relación con las variaciones climáticas durante el muestreo. Sin embargo, se encontró correlación significativa entre la concentración de Hg y Cd en hígado con la talla del pez, evidenciando el proceso de bioacumulación que tiene lugar en estas especies,

I. INTRODUCCIÓN

El estudio de calidad de las cuencas hidrográficas ha adquirido importancia en las últimas décadas, debido al incremento de la población en sus riberas, el creciente grado de industrialización y los aportes que estas cuencas brindan al sector primario. En este sentido, los niveles de concentración de metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de las fuentes de agua, debido a su toxicidad y especialmente a su comportamiento bioacumulativo. Es por ello que son considerados como punto de partida en muchas investigaciones a nivel ambiental.

Dado que el medio acuático está compuesto de tres partes principales: agua, sedimentos y organismos vivos, los elementos metálicos que lo contaminan se distribuyen en estos compartimentos en función de diferentes mecanismos de naturaleza química, física o biológica. No obstante, los intercambios entre estos compartimientos se ven influenciados por las características físico-químicas del agua y las variaciones del débito fluvial según las estaciones y fluctuaciones climatológicas ^[1].

El ingreso de los metales pesados al ciclo hidrológico procede de dos fuentes principales: las de origen geoquímico, cuyo aporte se da a partir de los minerales que por causas de meteorización y erosión son arrastrados al agua, y las fuentes de origen antrópico, a través de los residuos producidos por la actividad humana. Una vez que estos metales ingresan a los ecosistemas acuáticos, se fijan rápidamente en los sedimentos, por lo que éstos pasan a ser un almacén con alto contenido de metales y con concentraciones de varios órdenes de magnitud superiores a los del agua. Estos agentes contaminantes atrapados en los sedimentos, debido a procesos naturales pueden volver a la columna de agua, haciéndose factible su incorporación en la cadena trófica ^[2].

Este fenómeno es crítico, ya que estos elementos no son degradables ni química ni biológicamente. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años y su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede conducir a daños irreversibles por intoxicación.

Algunos metales pesados como el cobre, el zinc y el hierro son elementos esenciales para el metabolismo de los peces, siendo extraídos del agua, del alimento o de los sedimentos. No obstante, a través de estas mismas vías de entrada, se absorben otros metales que no tienen ningún papel biológico y que a su vez vienen a representar un inminente riesgo de toxicidad, como el mercurio, el cadmio y el plomo. La acumulación de estos metales en los peces puede afectar el desarrollo de los organismos, sobre todo en las primeras etapas del crecimiento, y su acumulación en los niveles superiores de la cadena trófica puede ser un peligro para la salud humana ^[3].

Puesto que los ambientes acuáticos son propensos a sufrir este tipo de contaminación, por ser vertederos habituales de los residuos producidos por las actividades industriales y domésticas, surge la necesidad de profundizar en los estudios de su calidad bajo una visión amplia, a fin de determinar los niveles de riesgo ambiental que representan.

Bajo este enfoque, se realizó el estudio biogeoquímico del embalse Suata, ubicado en el Estado Aragua, a través de la determinación del contenido de metales pesados en sus sedimentos aguas y peces, durante el periodo mayo - octubre 2008. Este trabajo forma parte del proyecto CDCH (PG.03.00.6495.2006) en el cual se estudió adicionalmente el embalse Suata desde el punto de vista limnológico. Para ello, se contó con la colaboración del Instituto de Biología Experimental (IBE) y el Centro de Química Analítica (CQA) de la Universidad Central de Venezuela.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metales pesados en sedimentos

La concentración de metales en sedimentos de sistemas fluviales, no solo depende de las fuentes antrópicas y litogénicas, sino también de las características texturales, contenido de materia orgánica, composición mineralógica y ambiente deposicional de los mismos ^[4].

En general, en los sedimentos los metales traza están asociados a tamaños de partícula pequeños. Esta tendencia es atribuida principalmente a la adsorción, coprecipitación y acomplejamiento de los elementos en las capas superficiales de las partículas, las cuales tienen elevada área superficial en relación con su volumen por lo que pueden retener altas concentraciones de metales ^[5]. En la Tabla 1 se presenta la clasificación de los sedimentos de acuerdo al tamaño de grano ^[6].

Según Forstner (1981) ^[2] los elementos traza de origen antrópico se asocian a sedimentos con tamaños de grano menores a 63 micrómetros (0,063 mm), razón por la cual, existen numerosos estudios de metales pesados a nivel mundial, utilizando éste tamaño de partícula.

Por otra parte, la concentración de metales asociada a los sedimentos es alrededor de 3 veces mayor que la asociada a la fase acuosa, en parte a causa del pequeño tamaño de partícula de los sedimentos que actúan como agentes de transporte de metales. Estos metales pesados son ingeridos con las partículas de materia orgánica por los organismos bénticos y luego se pueden acumular y mover a lo largo de la cadena trófica, por lo que la concentración detectada en los sedimentos se puede utilizar para evaluar su toxicidad potencial para la vida que los circunda ^[7].

Tabla 1. Clasificación de los sedimentos según el tamaño de grano ^[6]

Diámetro de Partícula (mm)	Sedimentos	
4096	Canto rodado	Grava
256	Guijarro	
64	Gravilla	
4	Granulo	
1	Muy gruesa	Arena
0,5	Gruesa	
0,25	Media	
0,125	Fina	
0,062	Muy fina	
0,031	Grueso	Limos
0,016	Medio	
0,008	Fino	
0,004	muy fino	
>0,0039	Arcillas	

Los sedimentos pueden actuar como portadores y posible fuente de contaminación porque los metales adsorbidos en ellos pueden ser liberados a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales tales como pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos ^[8]. En consecuencia, el estudio en la fracción biodisponible o móvil de metales ligados a sedimentos es más importante que la concentración total del metal en las corrientes fluviales.

De esta manera, el estudio de los sedimentos y la partición química de los mismos es usado para deducir las fuentes y los caminos por los cuales los metales pesados de origen natural y antrópico han entrado al medio ^[9].

2.2. Metales pesados en aguas y peces

En el ambiente acuático, los metales pesados en forma disuelta son fácilmente absorbidos por los organismos que lo habitan, donde son fuertemente enlazados con las proteínas y acumulados en los tejidos. La acumulación de estos metales en los tejidos de los organismos puede resultar en enfermedades crónicas y daños potenciales a la población ^[10].

En las últimas décadas, el interés del estudio de la contaminación por metales pesados se ha ido enfocando progresivamente en los organismos acuáticos. La concentración de metales en los tejidos de peces es comúnmente usado para establecer estándares públicos de salud y para la protección de estos sistemas ^[11]. Los efectos de los metales pesados se manifiestan en los organismos de forma directa, por acumulación en el cuerpo, o indirectamente, por transferencia al próximo nivel trófico de la cadena alimenticia ^[12].

En los peces, se ha encontrado que variables como: sexo, edad, tamaño, especie, régimen alimenticio y lugar de recogida, se encuentran relacionados con los niveles de los metales pesados, además, la acumulación de metales es mayor en algunos órganos del pez, como lo demuestran estudios realizados por Anadon (1984)^[11], Hamza-Chafai (1996) ^[13], Amundsen (1997) ^[14] y Sánchez (2003) ^[15], que estudiaron la acumulación de metales pesados en peces de agua dulce en diferentes países. Todos ellos encontraron la mayor concentración de metales en el hígado y la menor concentración en el músculo de las especies de peces bajo estudio y en todos los casos seguían el siguiente patrón de acumulación: Zn>Cu>Pb>Cd.

Por otra parte, se ha encontrado que la concentración de los metales pesados en aguas y peces varía con las estaciones climáticas. En España, diversos autores han observado que, en general, en las aguas los metales Cd, Pb, Zn y Cu se muestran en mínimas concentraciones en mayo y máximas en invierno, por lo que se deduce que las precipitaciones son una de las variables que afectan en mayor grado a la concentración de metales pesados solubles ^[16, 17].

Asimismo, Besser y col. (1999) ^[18] evaluaron el contenido metálico en peces *Pimephales promelas* en ríos de Colorado (USA) afectados por descargas mineras, observando en invierno concentraciones mayores de Zn y Cu disueltos en el agua y en órganos de los peces. Según Hall (1998) ^[19] este mayor aporte de metales a las aguas naturales en invierno es crítico, porque varias especies de peces ponen sus huevos en áreas de agua dulce de los afluentes, y los estadios incipientes de desarrollo de un pez son susceptibles a los impactos directos de metales como el cobre y cadmio, o de impactos indirectos, si las fuentes de alimentos se encuentran contaminadas.

Lo que ocurre en las épocas de lluvia, es que las aguas de escorrentía se enriquecen en metales, los cuales son drenados hasta los sistemas acuáticos, aumentando potencialmente las concentraciones de los mismos.

En base a la influencia de la variabilidad temporal en el contenido metálico de ambientes acuáticos, muchos investigadores prefieren llevar a cabo una monitorización anual de los niveles de metales pesados en lugar de realizar el análisis en una época específica, como fue el caso del estudio realizado en España por Garcia (2002) ^[16], quien determinó el grado de contaminación existente en el medio acuático del Parque Natural de Monfragüe, mediante un estudio anual del contenido metálico (cobre, zinc, plomo y cadmio) en el agua de los ríos Tajo y Tiétar, y su grado de acumulación en la piscifauna de la zona.

2.3. Toxicidad y bioacumulación de los metales pesados en ambientes acuáticos

Las fuentes de agua contienen de forma natural pequeñas concentraciones de metales pesados, algunos de los cuales son necesarios para el desarrollo de los organismos vivos. Sin embargo, cuando se produce un aumento de su concentración, elementos que resultan beneficiosos o incluso esenciales se transforman en sustancias tóxicas que se pueden comportar como verdaderos venenos para los organismos acuáticos o acumularse en la cadena trófica convirtiéndose en tóxicos para el hombre. La contaminación por metales pesados presenta tres particularidades que la hacen especialmente peligrosa: toxicidad, persistencia y bioacumulación ^[7].

El grado de toxicidad potencial y biodisponibilidad de un metal pesado presente en un ambiente dado depende de factores ecológicos abióticos y/o bióticos y de las variaciones del débito fluvial según las estaciones y fluctuaciones climatológicas.

Los factores abióticos se pueden dividir en dos tipos:

- Factores inherentes al metal, entre los que se encuentran la naturaleza del metal, su abundancia de disponibilidad en el medio, su forma química y su tiempo de permanencia en el sistema.
- Factores físico-químicos ambientales, principalmente el pH, potencial redox, presencia de iones inorgánicos (tanto aniones, como cationes), existencia de minerales de arcilla e hidróxidos metálicos, cantidad de materia orgánica, temperatura y contenido de oxígeno, entre otros ^[16].

Diversos autores han estudiado los factores ambientales que intervienen en la biodisponibilidad de los metales pesados en el agua. La influencia de algunos de esos factores se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Factores abióticos que influyen en la biodisponibilidad de los metales pesados en ambientes acuáticos.

Factores abióticos	Efecto sobre la biodisponibilidad de los metales pesados
Forma química del metal	La forma química de los metales condiciona su solubilidad en el agua, siendo las formas inorgánicas más solubles en los ambientes acuáticos ^[16] .
Dureza	A medida que la dureza se incrementa, la toxicidad de los metales traza para la vida acuática disminuye debido a la menor biodisponibilidad del metal o alteración de la capacidad osmorregulatoria del organismo ^[20] .
pH	El efecto del pH determina la especiación química de los metales pesados. A pH ácidos existe una mayor solubilidad, y por tanto disponibilidad de los iones metálicos en aguas. A pH básicos se presenta la mayor retención de la mayoría de los metales en los sedimentos ^[21] .
Temperatura	La temperatura afecta directamente la solubilidad de los metales en el agua y los peces pueden estar más sensibilizados a los tóxicos al elevarse la temperatura porque se aumenta la difusión y la ingestión activa ^[22] .
Concentración de oxígeno disuelto	Niveles bajos de oxígeno disuelto en el agua tienden a aumentar la toxicidad de las sales de ciertos metales como el Pb ^[23] .
Potencial redox	El potencial redox afecta la valencia de ciertos metales, influyendo en la solubilidad, estabilidad y movilidad de los mismos. En condiciones reductoras la solubilidad de ciertos metales como Cd, Zn, Cu y Pb es menor que en condiciones oxidantes, cuando se encuentran en medio ácido ^[24] .

Los factores bióticos o biológicos, como la actividad metabólica de los microorganismos, intervienen a su vez en la solubilización e insolubilización de los elementos inorgánicos, en la alteración de minerales y en la formación de depósitos, jugando así un papel importante en la movilidad de los elementos en el ambiente. De esta manera, la acumulación de algunos metales puede asociarse a la biodegradación de ligandos orgánicos que forman complejos organometálicos solubles ^[16].

2.4. Determinación del contenido de metales en ambientes acuáticos

Desde el punto de vista analítico, conviene resaltar el hecho de que no existe un único método para la determinación del contenido de metales pesados en un ambiente acuático. La elección y el desarrollo del procedimiento de medida vienen determinados por los objetivos fijados para cada estudio en concreto. Sin embargo, en todos los casos el procedimiento de análisis consta de una serie de etapas que se pueden resumir en el siguiente orden: muestreo y preservación de las muestras recolectadas, tratamiento de las muestras y análisis de las mismas empleando técnicas analíticas adecuadas a cada tipo de elemento y al intervalo de concentración existente.

2.4.1. Muestreo y preservación de las muestras

La estrategia de muestreo desarrollada en cualquier estudio o investigación medioambiental es muy importante de cara a la significancia e interpretación de los resultados obtenidos. Los elementos que se deben contemplar en el diseño de toda estrategia de muestreo son: medios y técnicas de muestreo a emplear, número de etapas, localización, frecuencia de muestreo y número de muestras totales. Adicionalmente, muchos investigadores toman medidas de las características físico-químicas del agua como pH, temperatura, cantidad de oxígeno disuelto, conductividad y potencial redox con el objeto de correlacionar estos parámetros con el contenido metálico presente.

Con respecto a la recolección y preservación de las muestras de aguas, diversos autores coinciden en la metodología empleada, tal es el caso de Pardo *et al.* (1989)^[25], Manny *et al.* (1991)^[26] y García (2002)^[16], quienes emplearon botellas de polietileno de 1L de capacidad. Los envases se mantuvieron inmersos en una solución de ácido nítrico al 10% durante 24 h antes del muestreo y se lavaron con agua destilada. Una

vez tomadas las muestras de agua, se añadieron 1,5 mL de ácido nítrico ultrapuro al 65% para conservar las muestras y se refrigeraron a 4°C hasta el momento del análisis. Las muestras de agua preservadas de esta manera se mantienen por seis meses para el análisis de todos los metales, excepto Hg, para el cual la preservación es por 28 días [27].

Para las muestras de peces, García (2002) [16] empleó el procedimiento generalizado, que consiste en lavar cada pez con agua destilada, introducirlo en un compartimiento cerrado y refrigerar rápidamente a -40 °C para su posterior análisis. Optativamente se disecciona el pez retirando la piel, separando los órganos del tejido y refrigerando a -40 °C hasta su tratamiento de disolución.

En muestras de sedimentos, Ure (1993) [28] y Sanchez M. (2003) [15] luego de la recolección, tamizaron las muestras en húmedo empleando tamices menores a 2 mm las dejaron secar a temperatura ambiente y posteriormente las pulverizaron. Estas operaciones se utilizan en la mayoría de las determinaciones de metales pesados en suelos.

2.4.2. Disolución de las muestras solidas

Normalmente, las técnicas de análisis adecuadas a la determinación de los contenidos de los metales pesados requieren la muestra en disolución, por lo que resulta necesario llevar a cabo un tratamiento previo de las muestras solidas, con uno o más reactivos para su disolución parcial o total, dependiendo de cuál sea el objetivo de la determinación.

- **Digestión de las muestras de peces**

Existen diversas metodológicas propuestas para el tratamiento de muestras de peces, la mayoría de ellas se basan en una digestión húmeda, empleando mezclas de ácidos y realizando el calentamiento en planchas calientes u hornos microondas.

Entre estas metodologías se encuentra la empleada por Guzmán, R. y colaboradores (1993)^[29], quienes tomaron muestras de musculatura epiaxial, branquias e hígado de peces, disecándolas a 80°C durante 48 horas hasta peso constante. Posteriormente se tomaron sub muestras de 0,5 g, las cuales fueron sometidas a digestión con 5 ml de HNO₃ (65%) en baño de maría y luego filtradas sobre papel Whatman No.42, para análisis por FAAS.

Asi mismo, Marcano V. y Troconis A. (1997)^[30] extrajeron el hígado y cerebro de cada pez, secaron las muestras en un liofilizador y las llevaron a digestión empleando diferentes soluciones de ácido nítrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico y peróxido de hidrogeno, para luego someterlas a un análisis por espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CVAAS).

- **Digestión de las muestras de sedimentos**

El procedimiento a seguir varía dependiendo del objetivo de análisis. Para la determinación del contenido total el procedimiento consiste en una digestión total o parcial, mientras que la determinación de concentraciones disponibles o móviles requiere realizar una extracción secuencial de la muestra con un reactivo adecuado. Ambos procedimientos difieren tanto en los reactivos seleccionados como en el tratamiento al que se somete la muestra y conducen a resultados cuya valoración es claramente distinta.

a. Digestión total o parcial

Existen diversas metodologías para la digestión total o parcial en muestras geológicas. Siendo las más destacadas las propuestas por la Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos y la Community Bureau of Reference (BCR) de la Comunidad Europea. Las metodologías propuestas por la EPA se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Métodos de digestión total o parcial aplicada a muestras geológicas

NORMA	METODOLOGÍA
EPA N° 3051 (1994) ^[31]	Método de digestión parcial: 0,5 g de muestra es digerida con 10 mL HNO _{3 (c)} en un horno microondas durante 10 min. Luego de enfriar se centrifuga, filtra y se lleva a un volumen conocido para su análisis. La temperatura podría ser elevada a 175 °C en menos de 5,5 min y luego mantenerse entre 170-180 °C. La presión podría alcanzar 6 atm.
EPA N° 3052 (1996) ^[32]	Método de digestión total: 0,5 g de muestra digerida en 9 mL de HNO _{3 (c)} y 3 mL de HF _(c) en un horno microondas a 180 ± 5 °C durante 15 min.
EPA N° 3051 (1998) ^[33]	Método de digestión parcial: 0,5 g de muestra se disuelve en 10 mL HNO _{3 (c)} o alternativamente en 9 mL de HNO _{3 (c)} , y 3 mL HCl _(c) , por 10 min empleando un horno microondas. Luego se centrifuga, filtra y se lleva a un volumen conocido para su análisis. La temperatura podría ser elevada a 175 ± 5 °C en los primeros 5,5 ± 0,25 min. y permanecer así por los 4,5 min restantes.

b. Extracción secuencial

El análisis de las concentraciones totales de metales en los sedimentos sólo proporciona información del enriquecimiento, pero no da una información directa sobre su disponibilidad, ya que ésta depende de las formas químicas en las que se encuentra el metal y que determinan su comportamiento en el medioambiente. En este sentido, se hace necesario llevar a cabo procedimientos de extracción secuencial.

Los procedimientos de extracción química secuencial pretenden asemejar los procesos naturales que puede experimentar un sedimento en el ambiente, de modo que puede estudiarse la facilidad con la que los metales pesados pueden ser liberados a los cuerpos de agua y así poder establecer su movilidad, ocurrencia y biodisponibilidad ^[34].

La forma tradicional del procedimiento de extracción secuencial es un esquema operativo de pasos sucesivos, donde el sedimento se coloca en las diferentes fases de extracción, sometiéndose en cada caso a ciertas condiciones de temperatura, pH y tiempo de digestión, que dependen de la fase propiamente ^[35]. Así, a través de una serie de extracciones químicas sucesivas, se consigue remover los constituyentes más importantes de los sedimentos: carbonatos, óxidos de hierro-manganeso, materia orgánica y metales asociados a los minerales del sedimento ^[36].

Tessier y col. (1979) ^[37], proponen un método de extracción secuencial de metales trazas (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe y Mn) en sedimentos, que constituye uno de los métodos más utilizados, desarrollados y estudiados desde entonces. Este ha servido de base para el desarrollo de otros esquemas posteriores de especiación.

En la mayoría de los esquemas de extracción se pretende separar los metales en las siguientes cinco fracciones ^[37]:

- Fracción 1: Metales en forma de iones intercambiables.
- Fracción 2: Metales ligados a carbonatos.
- Fracción 3: Metales asociados a óxidos de hierro-manganeso.
- Fracción 4: Metales ligados a la materia orgánica.
- Fracción 5: Fase residual o litogénica.

La presencia de diversos esquemas de extracción, hizo que la Community Bureau of Reference (BCR) de la Comisión de las Comunidades Europeas en 1992 realizara un estudio para armonizar las diferentes metodologías bajo el nombre de “Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos” ^[28]. El esquema de extracción secuencial de la BCR modificado, plantea tres pasos de extracción ^[38]:

- La fracción soluble en ácido, que contiene los metales que precipitan o coprecipitan con carbonatos, siendo esta fase propensa a cambios en el pH.
- La fracción reducible que contiene metales asociados con óxi-hidróxidos de Fe-Mn que pueden ser disueltos por cambios en el potencial redox.
- La fracción oxidable, donde los metales pueden estar asociados por procesos de formación de complejos o bioacumulación con varias formas de materia orgánica. El tratamiento se realiza con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) durante varias horas. Una importante readsorción de los metales expulsados ocurre durante la extracción. Este paso es seguido por una extracción con un reactivo acomplejante suave, como el acetato de amonio en ácido nítrico.

La validación de los métodos de extracción secuencial es posible, ya que se cuenta recientemente con dos materiales certificados de sedimentos para el procedimiento de extracción secuencial de los tres pasos de la BCR, los cuales son el CRM 601 y el CRM 701, que tienen como valores certificados las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, en los pasos del procedimiento.

Las condiciones de extracción empleadas en cada etapa del método BCR modificado se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Esquema de extracción secuencial BCR modificado* [38]

Fracción	Denominación de la fracción	Reactivos empleados	T (°C)	Tiempo de extracción
1	Solubles en ácidos (carbonatos)	40 mL de CH ₃ COOH (0,11 mol L ⁻¹)	22 ± 5	16 h en agitación
2	Reducibles	40 mL NH ₂ OH.HCl (0,5 mol L ⁻¹), pH 1,5	22 ± 5	16 h en agitación
3	Oxidables	10 mL de H ₂ O ₂ (8,8 mol L ⁻¹) con 50 mL de CH ₃ COONH ₄ (1 mol L ⁻¹), pH 2	22 ± 5	16 h en agitación

* Empleando 1 g de muestra de sedimento

Empleando este esquema de extracción secuencial numerosos autores a nivel mundial han realizado estudios en sedimentos. Entre ellos Livonen *et al.* (1992, Finlandia) [21], Benfenati *et al.* (1992, Italia) [39], Gümgüm *et al.* (1994, Turquía) [40], Tariq *et al.* (1996, Paquistán) [41], Deacon y Driver (1999, USA) [7] y Sanchez M. (2003, España) [15].

2.4.3. Análisis químico del contenido metálico

En la determinación de metales pesados se emplean diferentes técnicas, las cuales son seleccionadas en función del elemento a determinar y su concentración. En la Tabla 5 se muestran, comparativamente, las ventajas y desventajas de algunas de las técnicas.

Tabla 5. Técnicas espectrométricas comúnmente empleadas en la determinación de elementos traza en muestras de aguas, sedimentos y peces

Técnica	Ventajas	Desventajas
Espectrometría de Absorción Atómica con Llamas (FAAS) ^[42]	<ul style="list-style-type: none"> - Instrumentación simple - Menos efectos matriciales que ICP-OES - Costos bajos - Límites de detección entre 1 y 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ - Precisión entre 1,0 y 2,0 % (DER) 	<ul style="list-style-type: none"> - Baja sensibilidad - Alto consumo de muestra
Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS) ^[42]	<ul style="list-style-type: none"> - Intervalo dinámico lineal de hasta 2 órdenes de magnitud - Límites de detección entre 0,01 y 0,001 $\mu\text{g L}^{-1}$ - Volumen de muestra entre 0,5 y 20 μL. 	<ul style="list-style-type: none"> - Interferencias espectrales y no espectrales. - Tiempo elevado de análisis.
Espectrometría de absorción Atómica con Generación de Vapor Frío (CV-AAS) ^[43]	<ul style="list-style-type: none"> - Bajo fondo - Pocas interferencias de la matriz - Límites de detección entre 0,01 y 0,001 $\mu\text{g L}^{-1}$ - Instrumentación simple 	<ul style="list-style-type: none"> - Tiempo elevado de análisis - Específico para mercurio (Hg)
Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) ^[44]	<ul style="list-style-type: none"> - Permite el análisis multielemental - Límites de detección entre 0,1 y 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ - Precisión entre 0,5 y 2,0 % (DER) - Intervalo dinámico lineal entre 4 y 6 órdenes de magnitud 	<ul style="list-style-type: none"> - Interferencias espectrales y no espectrales - Menor sensibilidad que ICP-MS y ETAAS

2.5. Criterios para establecer la contaminación por metales pesados en aguas, peces y sedimentos

En los estudios de calidad de ambientes acuáticos se emplean varios criterios para establecer la contaminación por metales pesados. El más utilizado es la comparación de los valores de concentración metálica obtenidos en las muestras, con niveles considerados como permitidos o niveles base. En los sedimentos, los criterios también se basan en la determinación de diferentes índices de contaminación y la determinación de la movilidad y biodisponibilidad de los elementos.

- **Contenido máximo permitido de metales en aguas dulces**

La Environmental Protection Agency (EPA) ^[45] de los Estados Unidos ha estimado la concentración máxima de metales en la masa superficial de agua dulce, a la cual una comunidad acuática puede permanecer sin resultar afectada. Este criterio se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Criterio empleado para la EPA para evaluar la calidad de aguas dulces ^[45]

metal	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Concentración (mg L⁻¹)	0,340	0,002	0,013	0,016	0,001	0,470	0,065	0,120

Según el decreto 3.219 de Gaceta Oficial extraordinaria 5.305 del 1 de febrero de 1999 ^[46], las aguas del embalse Suata pertenecen a la categoría de: aguas destinadas a usos agropecuarios. De acuerdo a esta categoría el Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables (MARNR) ^[47] ha establecido valores máximos de contenido metálico aceptables, los cuales se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Contenido máximo de metales en aguas destinadas a usos agropecuarios en Venezuela* [47]

metal	As	Cd	Cu	Cr	Fe	Mn	Hg	Ni	Pb	V	Zn
concentración (mg L ⁻¹)	0,050	0,005	0,200	0,050	1,000	0,500	0,010	0,500	0,050	10,00	5,000

*según los métodos aceptables por el MARNR.

- **Contenido máximo permitido de metales en productos de la pesca**

La Unión Europea ha fijado los contenidos máximos de ciertos contaminantes con vistas a reducir su presencia en determinados productos alimenticios a los niveles más bajos posibles que razonablemente permitan las buenas prácticas de fabricación o agrícolas. La nueva legislación vigente respecto al contenido de contaminantes en los peces es el Reglamento 466/2001/CE de la Comisión [48] en el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. En ella se contemplan como sustancias obligatorias de control al plomo y el cadmio, fijando los contenidos máximos en productos de la pesca que se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Contenido máximo de plomo y cadmio en peces [48].

Metal	Concentración*
Plomo	2,0
Cadmio	0,5

*Concentración en mg Kg⁻¹ en peso seco

En Venezuela, existen dos normas que regulan el contenido de metales pesados en productos de la pesca: la norma COVENIN 1087 (1998) [49] y COVENIN 1766 (1995) [50].

La norma Venezolana COVENIN 1087 (1998) ^[49] presentada en la Tabla 9 establece el contenido metálico aceptable de sardinas en conserva destinadas al consumo humano. Esta norma también es aplicable a peces de tamaño análogo (menor a 30 cm).

Tabla 9. Norma Venezolana COVENIN 1087 ^[49]

Metal	Límite máximo *	Método de ensayo
Cu	10	COVENIN 1334
Sn	100	COVENIN 2132
Pb	2	COVENIN 1335
As	0,1	COVENIN 948
Cd	0,5	COVENIN 1336
Hg	0,1	COVENIN 1407

*Concentración en mg Kg⁻¹ en peso seco

La norma Venezolana COVENIN 1766 (1995) ^[50] presentada en la Tabla 10 establece el contenido metálico aceptable de atún en conserva destinado al consumo humano. Esta norma también es aplicable a peces de gran tamaño.

Tabla 10. Norma Venezolana COVENIN 1766 ^[50]

Contaminante	Límite máximo*	Método de ensayo
Cu	10	COVENIN 1334
Sn	100	COVENIN 2132
Pb	2	COVENIN 1335
As	0,1	COVENIN 948
Cd	0,1	COVENIN 1336
Hg	0,5	COVENIN 1407

*Concentración en mg Kg⁻¹ en peso seco

• **Valores de concentración metálica considerados niveles base para sedimentos**

En el caso de los sedimentos, los valores de concentración base más adecuados, son aquellos determinados dentro de la misma zona de estudio, en un sector considerado no contaminado. Sin embargo, no siempre es posible obtener valores bases para la zona de estudio, por lo que también se emplean como niveles base, valores promedios determinados para diferentes tipos de sedimentos o para diferentes rocas de la corteza terrestre, como los aportados por K. Turekian ^[51], y otros datos recopilados por organizaciones ambientales, entre éstas, las Screening Quick Reference Tables o SQuiRT's ^[52] y las propuestas por la Environmental Protection Agency (EPA)^[32], que presentan una recopilación de las concentraciones base consideradas contaminantes para compuestos orgánicos e inorgánicos en diferentes ambientes, así como guía para la preservación de muestras y técnicas analíticas a emplear.

En la Tabla 11 se presentan valores bases correspondientes para el contenido total de algunos elementos en sedimentos, de acuerdo a datos aportados por diversos autores y organizaciones internacionales.

Tabla 11. Valores bases en sedimentos empleados internacionalmente*

Líneas base	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Gavin Birch ^[53]	<1	16	13	18	12	17	48
SQuiRT's ^[52]	0,1-0,3	7-13	10	10-25	9,9	4-17	7-38
Turekian y Wedepohl ^[51]	0,3	90	19	45	68	20	95

*Todas las concentraciones en mg Kg^{-1}

En base a la concentración total de los elementos en los sedimentos, la EPA [32] provee niveles de concentración que permiten la evaluación del riesgo ambiental. En la Tabla 12 se muestran algunos de estos valores.

Tabla 12. Valores EPA de concentración para metales en sedimentos* [32]

Metal	No contaminado	Contaminación moderada	Contaminación fuerte
Pb	<40	40-60	>60
Ni	<20	20-50	>50
Cd	-	-	>6
Cr	<25	25-75	>75
Cu	<25	25-50	>50
Mn	<300	300-500	>500

*Niveles en mg Kg⁻¹ en peso seco

- **Índices de contaminación**

De manera adicional, en el estudio de la acumulación o enriquecimiento de los metales pesados en sedimentos, pueden emplearse técnicas de normalización geoquímica, las cuales permiten determinar el enriquecimiento del sedimento en relación al metal, el grado de contaminación e incluso la toxicidad del sedimento [54]. Entre ellos se destacan el índice de geoacumulación (I_{geo}), el factor de enriquecimiento (FE) y el factor de contaminación (C_F).

El Factor de Enriquecimiento (FE) identifica las concentraciones anormales de metal. De acuerdo a Ergin et al. (1991) ^[55] el EF se define como:

$$FE = \frac{\left(\frac{M}{Fe} \right)_{muestra}}{\left(\frac{M}{Fe} \right)_{referencia}}$$

donde el numerador representa la relación entre la concentración del elemento de interés y del hierro en la muestra analizada, y el denominador la relación en la muestra de referencia. Además del Fe se pueden emplear otros elementos como el Al y el Ti, los más abundantes y que se considera que se preservan en el sistema.

Sutherland (2000) ^[56], estableció cinco grados de contaminación del sedimento reconocidos en base al valor del Factor de enriquecimiento, los cuales se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Categorías en base al Factor de Enriquecimiento ^[56]

CLASES DE FE	GRADO DE CONTAMINACIÓN
< 2	Deficiencia de enriquecimiento
2- 5	Enriquecimiento moderado
5- 20	Enriquecimiento significativo
20- 40	Enriquecimiento muy alto
> 40	Enriquecimiento extremadamente alto

El Índice de Geoacumulación (I_{geo}), introducido por Muller ^[57] en 1969, se expresa como:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5B_n} \right)$$

siendo C_n la concentración determinada del metal pesado (n) en la fracción de sedimento, B_n es el valor de concentración base de ese elemento, y el coeficiente 1,5 es el factor de corrección de la matriz del patrón debido a efectos litogénicos ^[58]. Muller (1981) ^[59] distingue seis clases de geoacumulación de acuerdo al I_{geo} , como se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14. Índice de geoacumulación y grado de contaminación asociado ^[59]

Clases de I_{geo}	Valor de I_{geo}	GRADO DE CONTAMINACIÓN
0	$I_{geo} < 0$	No contaminado
1	$0 < I_{geo} < 1$	No contaminado a moderadamente contaminado
2	$1 < I_{geo} < 2$	Moderadamente contaminado
3	$2 < I_{geo} < 3$	De moderado a fuertemente contaminado
4	$3 < I_{geo} < 4$	Fuertemente contaminado
5	$4 < I_{geo} < 5$	De fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
6	$5 < I_{geo}$	Extremadamente contaminado

- **Correlaciones inter-elementales**

Las relaciones multielementales se utilizan para determinar los posibles orígenes de los elementos provenientes de una fuente común. Munendra Singh (2002) ^[60] calculó coeficientes de correlación para el Cr con Ni, Cu y Zn, para el Ni con Zn y para el Cu con el Zn, Cd y Pb, encontrando valores positivos, lo que le indicó una posible fuente común para estos elementos.

Förstner (1981) ^[2] clasificó como litogénicos y antrópicos, a los grupos de elementos que presentaron correlaciones positivas. En los primeros se encuentran metales como Zr, Rb y Sr, y en los segundos se incluyen elementos como Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg y Pb.

Correlación [elemento] / [aluminio]. El aluminio es empleado como referencia ya que es un elemento mayoritario en la corteza terrestre, estando presente tanto en los sedimentos de mayor tamaño (aluminosilicatos) como en los de menor tamaño (oxihidróxidos y arcillas).

Cuando las concentraciones del elemento en estudio aumentan proporcionalmente con las concentraciones del aluminio, se considera este comportamiento como natural y el valor de la concentración del elemento, dentro de los niveles normales. Si no existe una dependencia entre las concentraciones, esto es, los valores de concentración del elemento aumentan bruscamente respecto a los valores de concentración del aluminio, éstos son considerados valores anómalos.

Benzo (2001) ^[61] encontró valores base para el Pb alrededor de 100 mg / Kg y para Cu alrededor de 30 mg / Kg en muestras de sedimentos del Lago de Maracaibo - Venezuela, a partir de las relaciones de estos elementos con el aluminio.

Correlación [elemento] / [Carbono orgánico]. Este parámetro permite identificar los elementos cuya acumulación y transporte está relacionada con la presencia de carbono orgánico. La importancia de la relación elemento / materia orgánica radica en que muchos metales trazas, que pueden ser potencialmente contaminantes, se acumulan formando complejos metálicos orgánicos, relativamente estables. De manera adicional el carbono orgánico se considera como un aporte antrópico.

Mogollón y Bifano (2000) ^[62] encontraron que el transporte y la acumulación de elementos como Co, Cu, Zn, Pb y Ni en sedimentos del Río Tuy, específicamente en zonas consideradas contaminadas, estaban controlados por la materia orgánica.

- **Movilidad, disponibilidad y riesgo de los sedimentos**

En base a la información suministrada por los estudios de extracción secuencial, puede evaluarse de manera más específica el riesgo ambiental así como la movilidad y biodisponibilidad de los metales. Las diferentes especies de metales tienen un comportamiento distinto con respecto a su removilización y su biodisponibilidad. La fracción de metal más móvil es la adsorbida como ion intercambiable, lo que representa un riesgo de contaminación debido a la liberación de metales a las aguas bajo condiciones naturales ^[63].

Para evaluar el riesgo ambiental que puede representar un sedimento se emplea el Código de Evaluación de Riesgo (RAC), el cual clasifica el riesgo de acuerdo al porcentaje del elemento que se encuentran en el sedimento como intercambiable o carbonato, tal como se muestra en la Tabla 15 ^[64].

Tabla 15. Valores para el Código de Evaluación de Riesgo (RAC) ^[64]

RIESGO	METAL EN LA FRACCIÓN DE CARBONATOS E INTERCAMBIABLE (%)
Ninguno	<1
Bajo	1 – 10
Medio	11 – 30
Alto	31 – 50
Muy alto	51 – 75

2.6. Estudios en Venezuela sobre el contenido metálico en aguas, sedimentos y peces.

En Venezuela se han realizado muchos estudios ambientales con el objetivo de evaluar el contenido metálico en aguas, sedimentos y peces en diversas zonas del país. Algunos de estos estudios se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Estudios sobre contenido metálico en aguas, sedimentos y peces en el territorio venezolano.

Autor	Tipo de muestra	Procedencia de las muestras	Técnica analítica	Elementos analizados	Resultados
Guzmán, R. y colaboradores (1993) ^[29]	Tejidos de coporo (<i>Prochilodus mariae</i>) y caribe (<i>Serrasalmus rhombeus</i>)	Laguna Grande, Estado Monagas	FAAS	Cu	En el hígado de ambas especies se encontró la mayor cantidad de cobre. Los valores de concentración encontrados oscilan entre 1,66 $\mu\text{g g}^{-1}$ y 13,10 $\mu\text{g g}^{-1}$
León I. y colaboradores (1994) ^[65]	Aguas superficiales	Río Manzanares Edo. Sucre	FAAS	Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd y Pb	Los metales presentaron sus mayores concentraciones en los meses de mayor precipitación, excepto para Cr, Cd y Pb. El contenido metálico de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd y Pb sobrepasaron los valores máximos permitidos.
Marcano V. y Troconis A. (1997) ^[30]	Doce especies de peces	Lago de Maracaibo, costa noroccidental y costa nororiental	CVAAS	Hg	Los valores de concentración de Hg obtenidos (0,79 mg Kg^{-1}) exceden el límite establecido por la OMS (0,50 mg Kg^{-1})
Benzo, D. (2001) ^[61]	Sedimentos y almejas	Lago de Maracaibo	ICP-AES y FAAS	Fe, Al, Mn, Cr, Ni, Pb, V y Zn	La concentración de metales en las conchas marinas era inferior a la encontrada en los sedimentos. Las muestras con mayor influencia antrópica se ubicaron cerca de las costas del lago en términos de Zn, Pb y Cu
Acosta, V. y colaboradores (2002) ^[66]	Sedimentos	Playa Güiría (Estado Sucre), Río Chico y Boca de Paparo (Edo. Miranda)	FAAS	Mn, Fe, Zn, Cu, Cd, Cr, Pb y Ni	Río Chico y Boca de Paparo mostraron perturbación ambiental, debido a que los niveles de Cu, Cd, Cr, Pb y Ni excedieron los límites permitidos. En Playa Güiría no se encontró contaminación por metales.
Méndez, F., y colaboradores (2003) ^[67]	Sedimentos	Embalses Quebrada Seca, Lagartijo y La Pereza	ICP-OES y FAAS	Mn, Fe, Zn, Cu, Cd, Cr, Pb y Ni	Los embalses se diferenciaron en el contenido de elementos mayoritarios, debido a las diferentes litologías de la zona de estudio y presentaron similitudes en la concentración de sus elementos minoritarios, como consecuencia del sistema Tuy que alimenta estos tres embalses

Tabla 16 (continuación). Estudios sobre contenido metálico en aguas, sedimentos y peces en el territorio venezolano

Autor	Tipo de muestra	Procedencia de las muestras	Técnica analítica	Elementos analizados	Resultados
Ugarte, Y. (2003) [68]	Sedimentos	Embalse la Mariposa	ICP-OES y FAAS	Al, Si, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, C, Cu, Cr, Co, Ti, Po, Mo y V	En algunos meses del año el enriquecimiento llegaba al nivel de contaminación para la mayoría de los elementos estudiados y para el Cd, Cu, Cr, Pb, Ni y Zn la concentración se encontró a niveles tóxicos.
Catillo I. y colaboradores (2005) [69]	Tejido de mejillón marrón (<i>Perna perna</i>)	Golfo de Cariaco, Edo. Sucre	FAAS	Cu, Cr, Fe, Pb, Zn, Cd, Ni y Mn	Los metales esenciales fueron acumulados en mayor proporción que los no esenciales: Zn>Fe>Cr>Cu>Pb>Cd>Ni. Los metales pesados Cr y Ni presentaron valores de concentración elevados, sobrepasando los niveles estándares establecidos.
Zambrano, M. (2006) [70]	Sedimentos	Embalse Tierra Blanca (Edo. Guárico)	FAAS, ICP-OES y CVAAS	Al, Si, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cd, Cu, Cr, Co, Ti, Hg, Pb y V	De acuerdo a los índices de contaminación, los sedimentos se clasificaron como no contaminados a moderadamente contaminados con Cr y Co, de moderado a fuertemente contaminado con Cu, Ni y Pb y fuertemente contaminados con Cd.
Machado, F. (2006) [71]	Sedimentos	Embalse Tierra Blanca (Edo. Guárico)	FAAS, ICP-OES y CVAAS	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn	La disponibilidad de los metales pesados presentó el siguiente orden: Mn>Cd>Cr>Pb>Zn>Ni, indicando la posibilidad de los elementos de pasar al cuerpo de agua.
Morales, A. (2007) [72]	Sedimentos	Embalse la Mariposa	ICP-OES	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Ca, Mg y Si	De acuerdo a los índices de contaminación los sedimentos se encontraron enriquecidos con Cd, Cu, Ni y Zn. Se presentó contaminación fuerte con Cd y moderada para Cu y Zn.

La cuenca del Lago de Valencia representa una amplia zona donde prevalece el desarrollo agrícola e industrial, así como un elevado crecimiento poblacional que ha contribuido al deterioro de sus aguas, las cuales abarcan los embalses Suata y Taiguaguay, el lago de Valencia y diferentes ríos y quebradas. Algunos estudios ambientales realizados en la cuenca del lago de Valencia se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Estudios ambientales realizados en la cuenca del Lago de Valencia

Autor y año	Tipo de análisis	Resultados
Espiño R., (1989) ^[73]	Estudio de contaminación en núcleos de sedimentos con metales pesados (Pb, Cu, Cd y Ni) en el Lago de Valencia	La contaminación por Pb y Cu es anterior a 1960, mientras que la de Ni y Cd comenzó en 1980. El FE indicó que la contaminación por Pb y Cu fue estabilizada mientras que la de Ni y Cd continua en aumento de forma exponencial.
López, L., y col, (1998) ^[74]	Proceso de desorción y sorción de los metales Cr, Zn, Cu, Mn y Cd, así como C _{org} sobre sedimentos del lago de Valencia	Lo concentración de Cu, Zn, Cd y Cr son mayores en la desembocadura de los ríos Guey y Los Guayos. Experimentalmente encontraron que las descargas ácidas incrementan la concentración de Mn y Ba, mientras que la básica aumenta la del Cu.
MARNR- JICA, (2000) ^[75]	Estudio integral para evaluar el grado de contaminación de los tributarios de la cuenca del Lago de Valencia	Se determinaron 25 tributarios, los cuales presentaron degradación de la calidad del agua por causa de las descargas de aguas residuales urbanas e industriales. Además, se observó variación estacional de la concentración de los elementos en algunos tributarios, entre ellos el Rio Aragua.
Mogollón, J., y Bifano, C., (2000) ^[62]	Seguimiento de la distribución de metales en la cuenca del Lago de Valencia	Encontraron que el Cr, Fe, Mn, Ni, Na y Zn, seguían las tendencias esperadas de litología carbonática predominantes en la zona.
Méndez F., y col, (2005) ^[76]	Evaluación de impacto ambiental producido por las aguas residuales vertidas en el sistema de riego de Taiguaguay	A partir de indicadores agroambientales de sostenibilidad, encontraron un inminente deterioro de la calidad de las aguas superficiales del embalse Taiguaguay, el cual ha sido convertido con el tiempo en el principal colector de descargas de aguas residuales urbanas, industriales y agrícolas de la zona.

Los estudios realizados en la cuenca del lago de Valencia en los últimos años, han revelado un inminente deterioro de la calidad de las aguas superficiales, las cuales han sido convertidas con el tiempo, en los principales colectores de descargas de aguas residuales urbanas, industriales y agrícolas. Este deterioro está asociado al alto contenido de metales pesados que se han encontrado en sus aguas y sedimentos ^[76].

Recientemente, Gonzalez Y. (2008) ^[77] estudió la composición química y disponibilidad ambiental de los elementos en los sedimentos del embalse Suata, edo. Aragua, para el periodo noviembre 2007 – febrero 2008, determinando la concentración total de los elementos minoritarios: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, Hg y Mn, y mayoritarios: Fe, Ti, Ca, Mg, Al y Si, así como el fraccionamiento químico de los mismos. Para ello siguió la Norma EPA 3052 para la digestión total de los elementos y el esquema de extracción secuencial BCR modificado. El análisis de los sedimentos se realizó mediante ICP-OES, FAAS y CV-AAS y la metodología de análisis se validó empleando los estándares de referencia de sedimentos de lago LKSD-4 y BCR-701.

Encontró que de acuerdo al Factor de Enriquecimiento (*FE*) y el Índice de Geoacumulación (*I_{geo}*), determinados en base a las concentraciones consideradas líneas base de uso internacional como las de Turekian^[51], los sedimentos superficiales del embalse Suata se encuentran enriquecidos con Cd y Zn los cuales pueden provenir de fuentes antrópicas, siendo el Zn el que presentó el mayor riesgo ambiental para el cuerpo de agua de acuerdo al Código de Evaluación de Riesgo (RAC).

En base a estos resultados se propone continuar el estudio ambiental del embalse Suata durante otro semestre, para determinar adicionalmente posibles variaciones temporales, ya que este embalse es utilizado como fuente de agua de riego y de pesca artesanal por los habitantes de la zona.

2.7. Descripción de la zona de estudio

Información General

El embalse de Suata se encuentra ubicado en el Estado Aragua, Distrito Ricaurte, específicamente a 6 Km al Sur-Oeste de la Ciudad de La Victoria. Fue construido en los años 1941-1942 con propósitos de riego y puesto en funcionamiento en 1950. Es propiedad de MARNR y se estimaba, al momento de su construcción, un tiempo de vida útil de 100 años. Este embalse es alimentado por el río Aragua desde el Dique la Curía, conectado por un canal de aducción de unos 962 m y una capacidad de 13 m³/s. Además recibe aportes de las quebradas el Mamón y Agua Blanca. El nivel máximo del embalse es de 509,90 m.s.n.m., para una capacidad máxima de 43 millones de m³ y un área máxima de 850 Ha. Este embalse no tiene aliviadero y sus aguas son utilizadas para la alimentación de un sistema de irrigación con una superficie de 2000 Ha ^[78]. Las coordenadas del embalse son 10°11'36,52"N 67°23'49,89"W. En la Figura 1 se presenta la ubicación del Embalse de Suata.

El Río Aragua está ubicado en el sector noreste de la cuenca, originado por la confluencia de la quebrada Macanillal y del río San Carlos. La dirección del recorrido es este- oeste a partir de La Victoria, con una longitud de unos 58 Km y el área es de aproximadamente 398 Km². El río Aragua es el más largo y caudaloso de la cuenca del Lago de Valencia, sus aguas son desviadas en dos puntos: a) En el Dique La Curía, mediante el canal aductor que alimenta el embalse Suata; b) Aguas abajo esta controlado por el Dique Aragua, en donde se une al río Turmero. Ambos ríos alimentan al embalse Taiguaiguay a través del Canal Aductor Turmero Aragua (Figura 2), por lo que el uso principal de estos ríos es el riego.

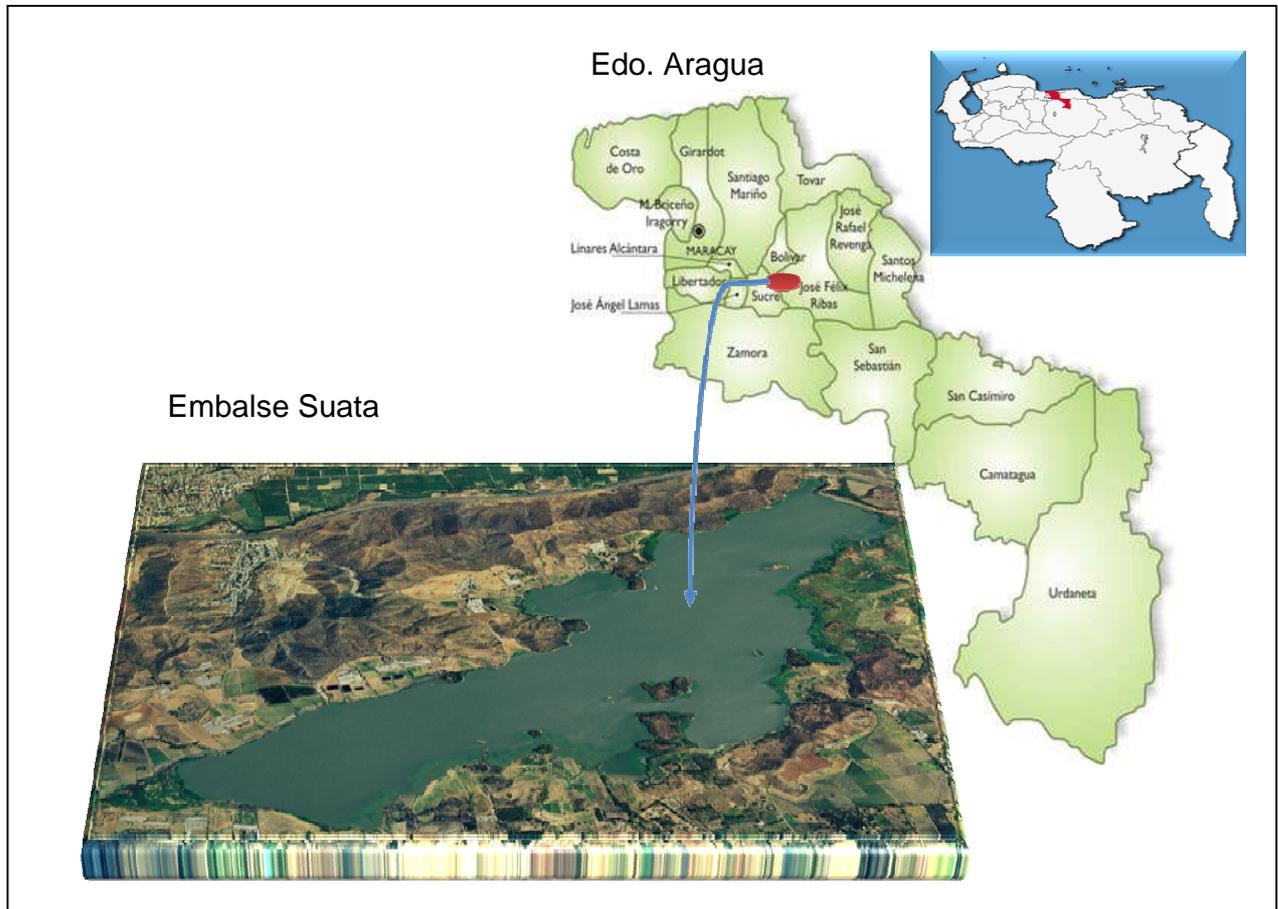


Figura 1. Ubicación del Embalse de Suata en el Edo. Aragua ^[79]

Información litológica

- Formación Paracotos: abundante lutita filítica limosa y carbonácea intercaladas con capas delgadas de caliza afanítica.
- Formación Tucutunemo: filitas carbonáceas areonosas que pasan gradualmente a metarenisca cuarzo-feldespático y limonitas. Cantidades menores de calcáreas y conglomerados, calizas cristalinas de grano fino asociados con conglomerados de cuarzo.

- Formación Los Naranjos: metalavas generalmente macizas, algunas con foliación incipiente, metatobas, conglomerados de flujo y meta sedimentos argiláceos.
- Gneiss compuesto por intercalaciones félsicas (cuarzo-plagioclásicas) y máficas (gneiss hornabléndico-cuarzo-oligoclásico y anfibolitas). En la parte superior, la unidad contiene capas de esquistos cuarzo-plagioclásicos-clorítico y conglomerados con cantos de cuarzo y rocas graníticas (gneiss de La Aguadita)^[78].

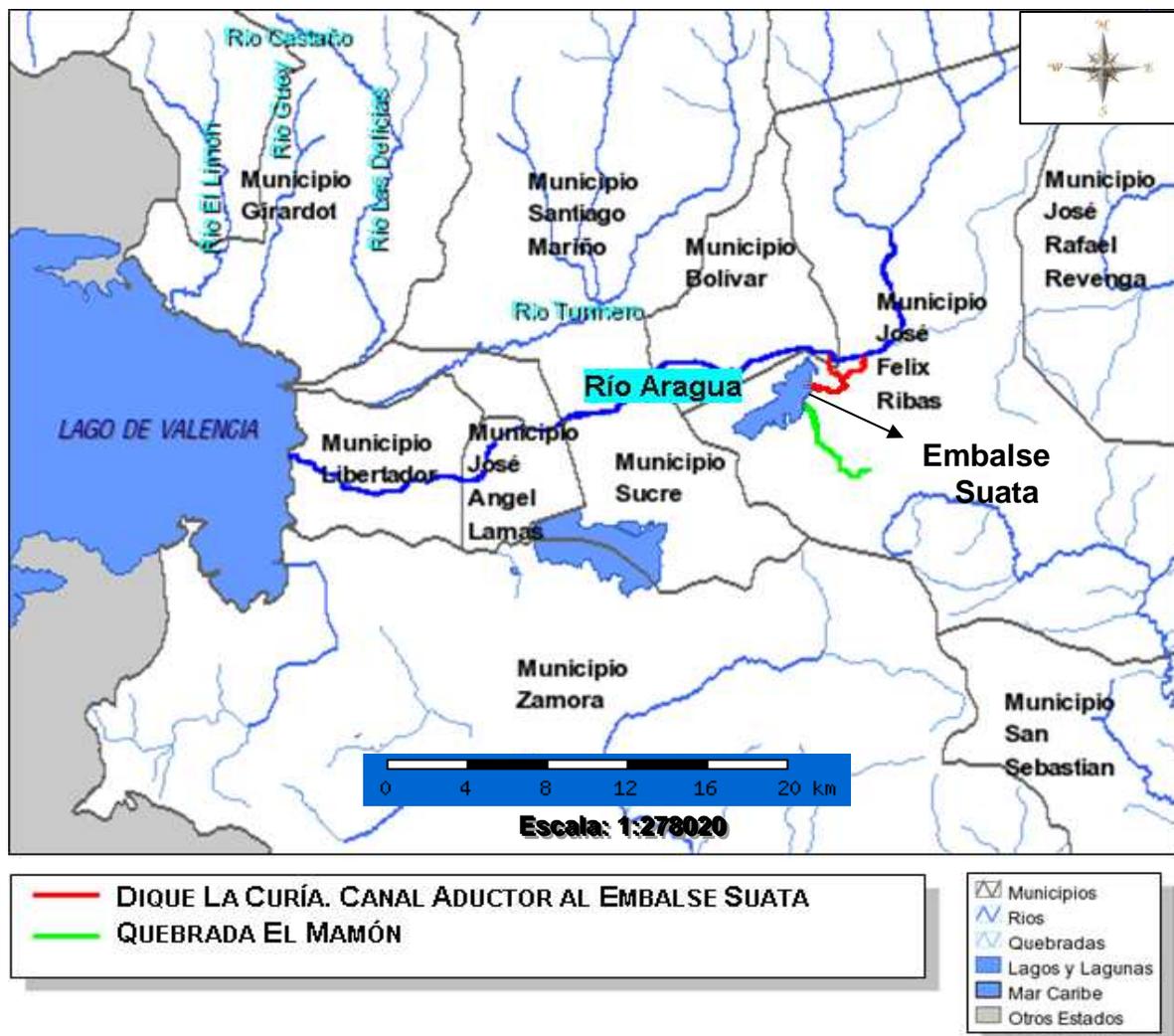


Figura 2 Características Hidrográficas de una sección del Estado Aragua ^[78]

Información Climatológica

De acuerdo a la clasificación de Köppen ^[80], el clima de la zona plana de la Cuenca del Lago de Valencia, donde se encuentra ubicado el embalse Suata, es tropical lluvioso con dos estaciones bien definidas: verano o estación seca e invierno o estación lluviosa. Esta alternancia estacional está influenciada por los vientos alisios del Norte y del Sur y por las calmas ecuatoriales ^[81].

La pluviosidad de la zona registra variaciones apreciables según la influencia de factores locales como son el relieve y la elevación sobre el nivel del mar, que varía aproximadamente de 413 a 478 msnm en el área plana, y desde 500 a 1120 msnm en los cerros localizados en la misma. La tendencia general es aumento de las precipitaciones desde el centro hacia la periferia de la depresión. La precipitación media anual varía desde 800 mm a 1300 mm. Las lluvias se distribuyen entre un período húmedo que va de mayo a octubre, y un período de sequía de noviembre a abril. Las lluvias extremas en tres horas, para 5 años de retorno varía entre 49 y 62.5 mm.

La temperatura media anual es de 24,6 °C, la temperatura máxima media es de 32,1°C, la temperatura mínima media es de 18,3 °C, las temperaturas medias más altas se presentan en los meses de marzo y abril, y las temperaturas medias más bajas ocurren en enero y febrero. La media anual de evaporación es de 1988 mm. El mes considerado como el de mayor evaporación es marzo. La evapotranspiración potencial media anual es de 1413 mm. La humedad relativa media anual es de 81% (MARNR, 1983) ^[81].

III. OBJETIVOS

Objetivo General

- Realizar el estudio biogeoquímico del embalse Suata, ubicado en el Estado Aragua, a través de la determinación del contenido de metales pesados en sus sedimentos, aguas y peces.

Objetivos Específicos

- Estudiar la distribución granulométrica de los sedimentos.
- Determinar la concentración total de los elementos en los sedimentos, empleando la norma EPA 3052 como metodología de tratamiento de disolución de la muestra, y comparar los valores obtenidos con valores base referenciales.
- Determinar el Factor de Enriquecimiento (FE), Índice de geoacumulación y correlaciones inter-elementales.
- Determinar la distribución química de los elementos en los sedimentos aplicando la metodología de extracción secuencial BCR-modificado.
- Determinar la movilidad y riesgo ambiental de los elementos en los sedimentos.
- Determinar las concentraciones de metales pesados en las muestras de agua y de tejido de peces, y comparar las concentraciones obtenidas con valores reportados nacional e internacionalmente.
- Estudiar la variación temporal del contenido metálico en las muestras.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. EQUIPOS

En la digestión de muestras se empleó un horno microondas marca CEM, modelo MDS 2000. Este equipo cuenta con un controlador de presión y temperatura (máximo 200 psi y 200 °C), tiene una potencia de 630 watts, y emplea recipientes de teflón para altas presiones (ACV-50).

Para la liofilización de las muestras de hígado y músculo de peces se empleó un equipo de la casa LABCONCO, modelo FREEZONE 6, el cual tiene capacidad para liofilizar 16 muestras simultáneamente y opera a una temperatura de -50°C y a una presión de 0,293 mbar. El vacío es realizado por una bomba marca Franklin Electric, modelo 1102180403 que posee una potencia de ½ HP.

La determinación de los elementos minoritarios en los sedimentos se realizó en un espectrofotómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) marca Thermo Jarrell Ash, modelo IRIS. Este equipo de detección simultánea posee un generador de radiofrecuencia de 27 MHz, potencia variable entre 1300 y 1500 watts y un detector CID. Durante el trabajo se empleó un nebulizador de tipo cruzado.

Para la determinación de los elementos mayoritarios en los sedimentos se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica con llama (FAAS) marca GBC, modelo Avanta, que consta de un monocromador de doble haz, una red master GBC Ebert – Fastie con longitud focal de 333mm, 1200 líneas/mm y un detector fotomultiplicador Hamamatsu R446 con respuesta espectral en el intervalo de 185 a 999nm. La introducción de muestra se realizó mediante un nebulizador de lecho de impacto.

En el análisis químico de las muestras de aguas y peces se empleó un espectrómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS) marca Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000. Este equipo cuenta con un corrector de fondo basado en el efecto Zeeman longitudinal, emplea hornos calentados transversalmente y un detector CMOS, pudiendo realizar la detección multielemental de seis elementos simultáneamente.

En la determinación de Hg en las muestras de hígado y músculo de peces se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica con atomización en vapor frío (CV-AAS) marca Perkin Elmer, modelo FIAS 200, que consta de una válvula de 4 puertos y un separador gas-líquido.

Por otra parte, en la determinación de Hg en las muestras de aguas y sedimentos se empleó un espectrofotómetro de fluorescencia atómica con atomización en vapor frío (CV-AFS) marca Analytik Jena, modelo Mercur, que cuenta con dos trampas de oro que funcionan como amalgamadoras de Hg, permitiendo obtener distintos grados de enriquecimiento previo a la detección.

El carbono total se determinó empleando un analizador elemental marca LECO, que opera en el intervalo de 50 a 350 mg L⁻¹, con una precisión menor al 1%. Para el análisis, la muestra se mezcla con una sustancia que acelera la combustión, a unos 1350 °C, y el CO₂ desprendido es detectado mediante espectrometría de infrarrojo.

4.2. REACTIVOS

En el procedimiento de extracción secuencial, en la digestión total y en la preparación de los patrones se emplearon los siguientes reactivos: Acido acético glacial (CH_3COOH) al 96 % p/p marca Merck; Clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) al 98% p/p marca Scharlau; Peróxido de hidrógeno (H_2O_2), al 30 % marca Riedel-de Haën; Acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) al 98,2 % marca Fisher Chemical; Acido fluorhídrico (HF) al 48 % p/p marca Riedel-de Haën; Acido nítrico (HNO_3) al 65 % p/p marca Riedel-de Haën y Acido bórico (H_3BO_3) al 99,5% marca Riedel-de Haën. Los ácidos nítrico y fluorhídrico fueron destilados tres veces en un destilador de teflón.

Para la preparación de los patrones empleados en la elaboración de las curvas de calibración, se usaron estándares unielementales de 1000 mg L^{-1} de Cu y Fe, marca Fluka Chemical; Mn, Ni, Pb y Zn, marca Riedel de Haën; Cd, Cr, Al, Ca, Mg y Si, marca Merck; y un estándar de Hg de 20 mg L^{-1} marca Fluka Chemical.

4.3. METODOLOGÍA

4.3.1. Muestreo

El muestreo se realizó mensualmente, durante seis meses (mayo-octubre, 2008) con el apoyo del Laboratorio de Limnología del Instituto de Biología Experimental (IBE) de la UCV. A lo largo del embalse Suata se establecieron dos puntos de muestreo identificados como Estación 1 (E_1), ubicado en la zona conocida como Dique del embalse y Estación 2 (E_2), ubicada en la cola, tal como se muestra en la Figura 3. La estación E_1 cuenta con una profundidad máxima de 3 m y la estación E_2 con una profundidad máxima de 6,1 m. Las coordenadas geográficas de cada una de las estaciones son E_1 : $10^\circ 12' 28'' \text{N}$; $67^\circ 23' 11'' \text{W}$ y E_2 : $10^\circ 11' 18'' \text{N}$; $67^\circ 24' 32'' \text{W}$.

El muestreo de los sedimentos superficiales del fondo se realizó en las estaciones E_1 y E_2 , empleando una draga Eckman, la cual tomó el sedimento de los primeros 10 cm del fondo del embalse. Una vez recolectadas las muestras, se identificaron con la fecha, zona de muestreo y profundidad del embalse.

En ambas estaciones se tomaron muestras de agua de volúmenes de 1L. En la estación E_1 a 0 m y 2 m de profundidad, mientras que en la estación E_2 se recolectaron muestras a 0 m y 3 m de profundidad. Asimismo, se tomaron medidas de los parámetros fisicoquímicos del agua: pH, temperatura, conductividad, oxígeno disuelto y transparencia. Los peces fueron comprados a pescadores del embalse. Todas las muestras se mantuvieron refrigeradas hasta su llegada al laboratorio.

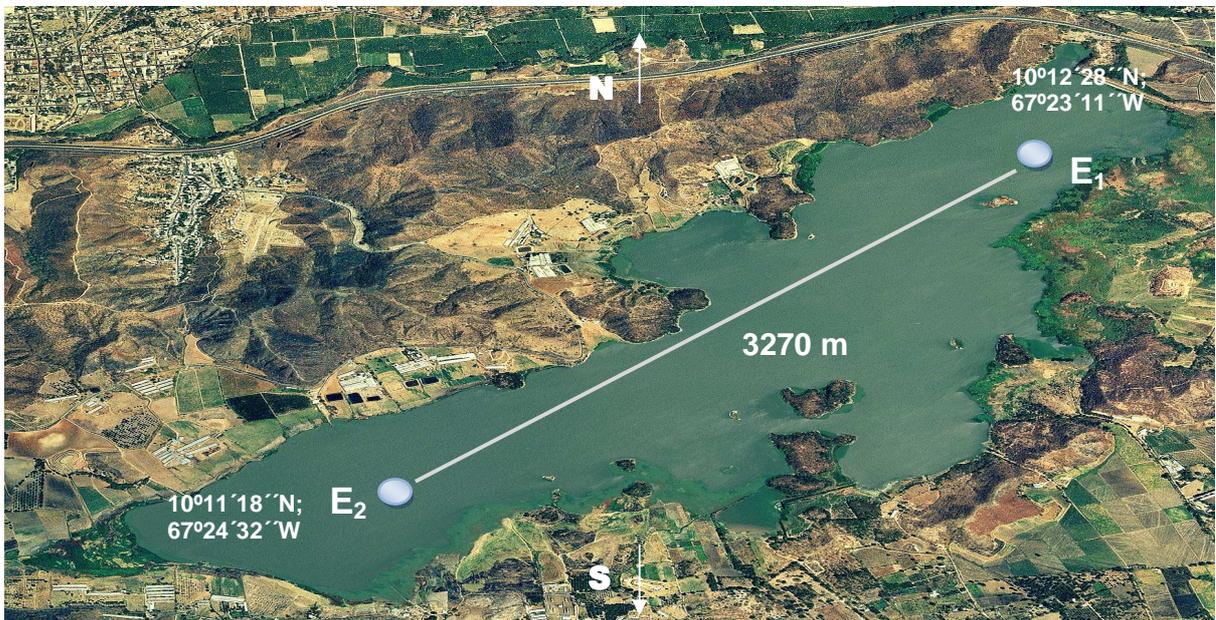


Figura 3. Sitios de Captación de las muestras en el Embalse Suata ^[82].

4.3.2. Preservación de las muestras de aguas y peces.

Las muestras de aguas se filtraron empleando un filtro de membrana de Nylon de 0,45 μm , de 25 mm de diámetro, marca Millipore Analítica y se acidificaron con HNO_3 tetradestilado hasta llevarlas a $\text{pH} < 2$. Este tratamiento permitió que las muestras de aguas se preservaran por un lapso de hasta seis meses para el análisis de la mayoría de los elementos, a excepción del Hg para el cual la preservación alcanza 28 días ^[27].

Los peces recolectados fueron llevados al Instituto de Biología Experimental (IBE), donde se realizó la caracterización de cada uno de ellos, recopilando información de interés como talla, peso, especie y sexo. Además se llevó a cabo la disección de los peces para obtener las muestras que se analizaron en cada caso (hígado y músculo). Las muestras fueron mantenidas a -30°C hasta su liofilización.

4.3.3. Estudio granulométrico y pulverizado de las muestras de sedimentos.

La granulometría de las muestras de sedimentos se determinó mediante su tamizado en húmedo, pasando el sedimento por un set de tamices desde 1- 0,063 mm como se muestra en la Figura 4. Una vez tamizadas, las muestras se dejaron en envases plásticos a temperatura ambiente hasta secarse y posteriormente se pulverizaron con un molino de bolas de carburo de tungsteno.

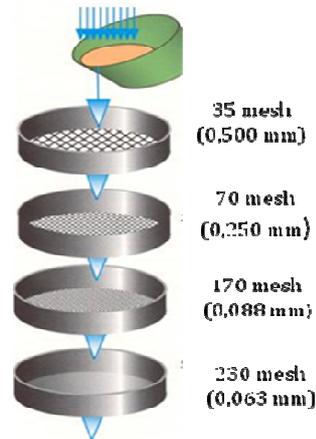


Figura 4. Tamizado en húmedo de las muestras de sedimentos

4.3.4. Tratamiento de las muestras de sedimentos

a. Digestión Total

Para el análisis elemental de los sedimentos, las muestras fueron llevadas a solución empleando el método de digestión total propuesto por la norma 3052 de la EPA ^[32] (Figura 5), asistido por hornos microondas, el cual emplea ácido nítrico y fluorhídrico. El programa de digestión para las muestras de sedimentos en el horno microondas fue aplicado dos veces de manera consecutiva y se muestra en la Tabla 18.

Luego de completarse la digestión se añadieron 20 mL de ácido bórico al 5 % para neutralizar el excedente del HF, para evitar posibles daños a los equipos espectrofotométricos. Este procedimiento se realizó para los sedimentos así como para el residuo de la extracción secuencial.

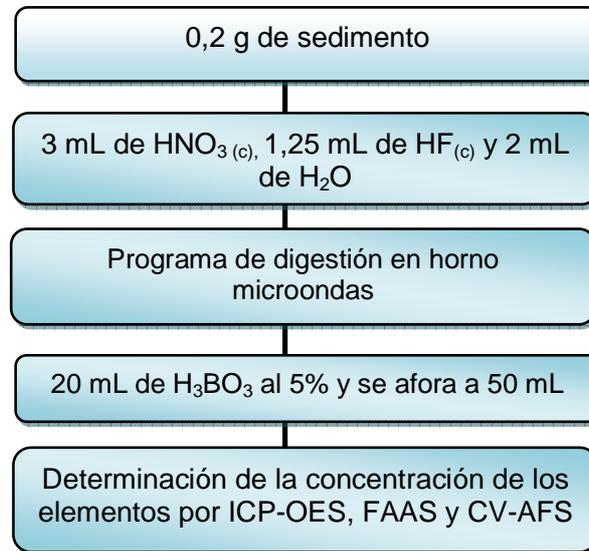


Figura 5. Esquema adaptado de la norma 3052 de la EPA para la digestión total de sedimentos^[77]

Tabla 18. Programa del horno microondas empleado para la digestión total de los sedimentos y el residuo de la extracción secuencial.

Condiciones de Operación	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4
Potencia (%)	65	65	65	65
Presión (psi)	40	90	130	150
Tiempo (min)	10	10	20	20
*TAP (min)	3	5	12	12

* TAP: tiempo que permanece la muestra a esa presión.

b. Extracción secuencial

El procedimiento de extracción secuencial empleado fue el propuesto por la Community Bureau of Reference, BCR modificado ^[38], el cual plantea un esquema de extracción de los metales en estudio por etapas, obteniéndose tres fracciones, tal como se muestra en la Figura 6.

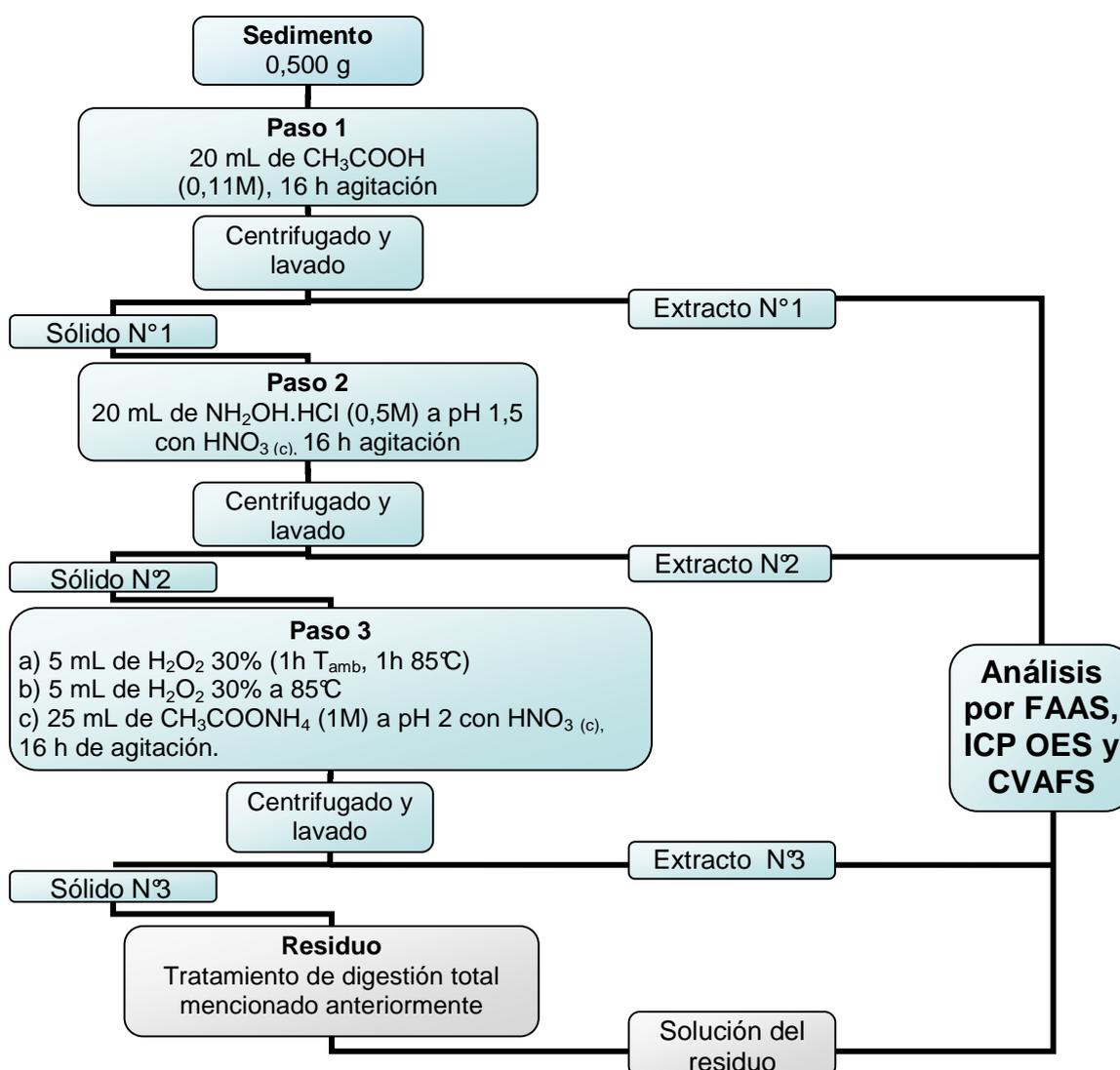


Figura 6. Esquema de extracción secuencial basado en el protocolo BCR modificado ^[38]

4.3.5. Tratamiento de las muestras de tejidos de peces

a. Liofilización

Las muestras de músculo e hígado de peces congeladas fueron cortadas en cuadros muy pequeños, empleando cubiertos de plástico limpios. Los trozos de tejido e hígado fueron introducidos en un balón de 250 mL, congelados con nitrógeno líquido y sometidos a vacío durante el proceso de liofilización, tal como se muestra en la Figura 7. El vacío fue realizado por un lapso de 48 horas, tiempo en el cual se lograba la deshidratación completa de las muestras.



Figura 7. Liofilización de las muestras de tejido e hígado de peces

Una vez liofilizadas, las muestras fueron almacenadas en bolsas plásticas y rotuladas adecuadamente para su posterior disolución.

b. Digestión ácida

En la Figura 8 se presenta la metodología empleada en la digestión de las muestras de tejidos de peces (músculo e hígado) y en la Tabla 19 se muestra el programa de digestión empleado, el cual fue optimizado previamente por Aru R. ^[83].

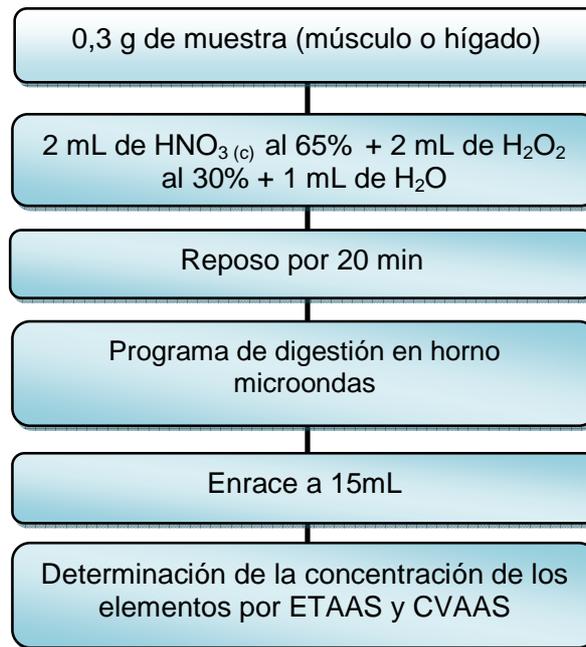


Figura 8. Método a seguir para la digestión de las muestras de hígado y tejido de peces ^[83]

Tabla 19. Programa de digestión de las muestras de tejidos de peces en el Horno Microondas ^[83]

Condiciones de Operación	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
%POWER	70	95	90
PRESIÓN (PSI)	40	85	135
TIEMPO (min)	15:00	15:00	15:00
TAP* (min)	10:00	10:00	10:00

* TAP: tiempo que permanece la muestra a la presión indicada.

4.3.6. Tratamiento de las muestras de aguas para la determinación de Hg por CV-AFS

En la Figura 9 se presenta la metodología empleada para el tratamiento de las muestras de aguas para la determinación de Hg por CV-AFS, la cual corresponde al procedimiento de aplicación EN – 13506 ^[84] descrito en el manual del equipo.

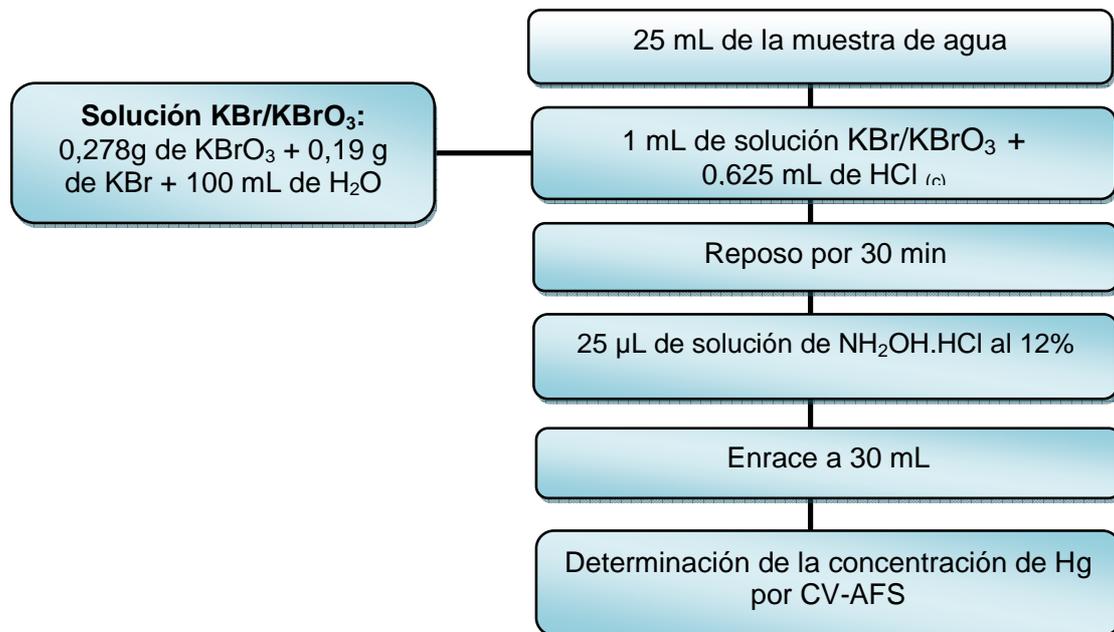


Figura 9. Tratamiento de las muestras de aguas para la determinación de Hg por CV-AFS ^[84].

4.3.7. Análisis químico de las muestras de sedimentos, aguas y peces

En la Tabla 20 se muestran las técnicas analíticas empleadas para la determinación los distintos elementos en las muestras de sedimentos, aguas y peces.

Tabla 20. Técnicas analíticas empleadas para la determinación los distintos elementos en las muestras de sedimentos, aguas y peces.

Muestra	Elementos analizados	Técnica analítica
Sedimentos	Ca, Mg, Al y Si	FAAS
	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, Mn, Fe y Ti	ICP-OES
	Hg	CV-AFS
Aguas	Cd, Pb, Cr, Cu y Ni	ETAAS
	Hg	CV-AFS
Peces	Cd, Pb, Cr, Cu y Ni	ETAAS
	Hg	CV-AAS

Los elementos determinados en los sedimentos del embalse Suata fueron: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Hg, Co, Zn, Fe, Mn, Ti, V, Ca, Mg, Al, Si, C_{total} , C_{org} y C_{inorg} . La determinación de los elementos mayoritarios, entre los cuales se encuentra el Ca, Mg, Al y Si, se realizó mediante FAAS, usando como combustible acetileno y oxidante óxido nitroso. La determinación de los elementos minoritarios restantes, se realizó mediante ICP-OES. La cuantificación del mercurio total (Hg) en las muestras de sedimentos y aguas se realizó mediante CV-AFS y en las muestras de peces mediante CV-AAS. Las condiciones operacionales empleadas se encuentran resumidas en la Tabla 21.

La determinación de carbono total se realizó con un analizador elemental. El carbono orgánico total se determinó por diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico. Este último puede calcularse geoquímicamente por relación del calcio carbonático presente en las muestras de sedimento.

Tabla 21. Condiciones de operación del FAAS, ICP-OES, CV-AAS y CV-AFS

FAAS	Flujo de acetileno	11(L min ⁻¹)
	Flujo de óxido nitroso	Entre 0,5 y 0,7 (L min ⁻¹)
ICP-AES	Radiofrecuencia	1350 (W)
	Flujo auxiliar	1,5 (L min ⁻¹)
	Flujo del nebulizador	22,06 (psi)
	Velocidad de la bomba	1,2 (mL min ⁻¹)
CV-AAS	Velocidad de bombeo	100 (rpm)
	Carga (loop) de muestra	250 (μL)
	Flujo de nitrógeno	100 (mL min ⁻¹)
	Flujo de muestra	2,5 (mL min ⁻¹)
	Flujo de ácido	9 (mL min ⁻¹)
	Flujo de reductor	5 (mL min ⁻¹)
	Concentración de reductor	0,2 (% p/v)
	Concentración ácida de muestra	2 (mol L ⁻¹)
CV-AFS	Flujo de argón	5 (L h ⁻¹)
	Carga (loop) de muestra	1000 (μL)
	Reductor	(SnCl ₂) 5%
	Solución de transporte	(HCL) 1,8%

Los intervalos de concentración de los patrones usados para la determinación de los elementos mayoritarios y minoritarios se encuentran representados en las Tablas 22 y 23, junto con la longitud de onda característica de cada elemento. La técnica cuantitativa empleada fue la curva de calibración externa.

Tabla 22. Intervalo de concentración para la determinación de los elementos mayoritarios en sedimentos por FAAS.

Elemento	Intervalo de Concentración (mg L ⁻¹)	Longitud de onda (nm)
Ca	1 - 5	239,9
Mg	0,5 - 5	285,2
Al	1 - 100	308,2
Si	5 - 100	252,3

Tabla 23. Intervalo de concentración para la determinación de los elementos minoritarios en sedimentos por ICP-AES y CV-AFS.

Elemento	Intervalo (mg L ⁻¹)	Longitud de onda (nm)	Elemento	Intervalo (mg L ⁻¹)	Longitud de onda (nm)
Cd	0,03-0,5	226,8	Co	0,03-0,5	228,6
Cr	0,05-2	284,3	Fe	50-400	238,2
Cu	0,05-2	224,7	Mn	0,5-8	260,5
Ni	0,05-3	221,6	Ti	5-50	323,4
Pb	0,08-2	220,3	V	0,2-2	292,4
Zn	0,2-3	213,8	*Hg	0,5-20	253,2

*La concentración de Hg esta dada en ($\mu\text{g L}^{-1}$)

En las muestras de aguas y peces, la determinación multielemental de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb se realizó mediante ETAAS. Para ello se empleó como modificador químico 5 μg de Pd + 3 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, siguiendo las recomendaciones establecidas en la literatura ^[85]. El volumen de inyección fue de 15 μL . En la Tabla 24 se muestra el programa general de calentamiento y en la Tabla 25 se muestran las longitudes de onda y tiempos de integración de la señal empleados para cada analito. El programa de temperatura fue optimizado previamente en el trabajo realizado por Alzualde (2008) ^[86].

Tabla 24. Programa de temperaturas del horno de grafito para la determinación multielemental de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb en muestras de agua, tejido e hígado de peces^[86].

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de permanencia (s)	Flujo de Ar (mLmin ⁻¹)
Secado I	110	1	20	250
Secado II	130	15	30	250
Calcinado	600	10	20	250
Enfriamiento	30	1	2	250
Atomización	2300	0	6	*
Limpieza	2450	1	3	250

* Tiempo de lectura: entre 2,0 y 5,0 s de acuerdo a cada analito (ver tabla 24)

Tabla 25. Condiciones instrumentales empleadas para las medidas en ETAAS^[86]

Elemento	λ (nm)	Tiempo lectura (s)
Cd	228,8	2,0
Cu	357,9	5,5
Cr	324,8	3,5
Ni	232,0	5,0
Pb	283,3	3,0

4.3.8. Validación de la metodología para la determinación de Hg por CV – AFS en sedimentos y aguas

En sedimentos, las metodologías para la determinación de Hg fueron validadas empleando la muestra de referencia LKSD-4. La validación de la metodología para el análisis de Hg en las fracciones de la extracción secuencial se realizó por medio del porcentaje de recuperación, ya que no se dispuso del material certificado apropiado. En aguas, la validación de las metodologías para la determinación de Hg se realizó analizando por triplicado la muestra de referencia NIST-1641d.

4.4. Análisis de la contaminación metálica en el embalse Suata

Una vez realizada la determinación elemental en las muestras, la interpretación ambiental se llevo a cabo utilizando las siguientes herramientas:

- Comparación de los valores de concentraciones totales obtenidos para los elementos en las muestras de sedimentos, con aquellos considerados como niveles base según la literatura y empleados internacionalmente.
- Determinación del factor de enriquecimiento (FE) y el índice de geoaculación (Igeo) en los sedimentos.
- Análisis de correlación múltiple (coeficiente de Spearman) para determinar el origen de los elementos provenientes de una fuente común.
- Determinación de la movilidad y disponibilidad de los elementos en los sedimentos, así como el riesgo ambiental que representan.
- Comparación de los valores de concentración obtenidos en las muestras de aguas, con los valores máximos permitidos en aguas destinadas a usos agropecuarios establecidos por el Ministerio del Ambiente y Recursos Naturales Renovables (MARNR) [47]
- Comparación de los valores de concentración obtenidos en las muestras de peces con los valores máximos reportados en las normas COVENIN 1087 (1998) [49] y COVENIN 1766 (1995) [50].

4.5. Lugar de trabajo

El tratamiento de las muestras así como el análisis de las mismas fue realizado en los laboratorios del Centro de Química Analítica de la Universidad Central de Venezuela.

V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Validación de la metodología para la determinación de Hg en muestras de sedimento y agua, mediante la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con introducción de vapor frío (CV- AFS)

La validación de la metodología de para la determinación de Hg en sedimentos se realizó empleando una muestra de referencia de sedimentos de lago, LKSD-4. Los resultados de la prueba *t* de *student* para tres réplicas, indicaron que para un nivel de confianza del 95%, no existen diferencias significativas entre el resultado obtenido ($184 \pm 7 \text{ ng g}^{-1}$) y el certificado de la muestra ($190 \pm 17 \text{ ng g}^{-1}$), por lo que el método de análisis empleado es confiable.

Para el análisis de Hg en las fracciones obtenidas del procedimiento de extracción secuencial de los sedimentos, se empleó el porcentaje de recuperación como forma de validación. Los resultados obtenidos para dos réplicas se muestran en el Apéndice 1, e indican que la sumatoria de las concentraciones en los extractos permite recuperar el 96,2 % de la concentración de Hg determinada en la solución de digestión total, por lo que la metodología de análisis aplicable a las matrices del esquema de extracción secuencial también es confiable.

Por otra parte, la validación de la metodología para la determinación de Hg en agua se realizó empleando el material certificado NIST-1641d. El análisis estadístico realizado (*t* de *student*) indicó que entre el valor obtenido ($1,58 \pm 0,06 \text{ mg Kg}^{-1}$) y el certificado ($1,590 \pm 0,018 \text{ mg Kg}^{-1}$) no existen diferencias significativas para un nivel de confianza del 95%.

La validación de los procedimientos de digestión y análisis de los sedimentos, mediante las técnicas de ICP-OES y FAAS, fueron llevados a cabo en estudios previos por Gonzalez Y. ^[77]. Los resultados obtenidos en esta validación se muestran en el Apéndice 1.

Por otra parte, la validación de las metodologías descritas para la determinación del contenido metálico en aguas y peces mediante las técnicas de ETAAS y CVAAS fue llevada a cabo por Aru R. ^[83] en un trabajo previo. Estos resultados se presentan en el Apéndice 2.

5.2. Análisis de los sedimentos del embalse Suata

5.2.1. Análisis granulométrico

Todas las muestras de sedimentos recolectadas mostraron la misma distribución granulométrica, correspondiendo el 100% de las mismas a la fracción más fina definida como limos y arcillas, con un tamaño de grano inferior a 63 μm , donde suele mostrarse el mayor contraste entre las muestras no contaminadas y las contaminadas ^[62]. Estas partículas de elevada área superficial pueden retener altas concentraciones de metales y representan dentro de los sedimentos el tamaño de grano más móvil en los sistemas fluviales ^[2].

5.2.2. Determinación del contenido total de los elementos

Las muestras de sedimentos del embalse Suata se llevaron a disolución empleando el procedimiento de digestión total EPA 3052 adaptado ^[77] y se determinaron las concentraciones totales de los elementos mediante las técnicas FAAS, ICP-OES y CV-AFS.

En el Apéndice 3 se presentan los resultados obtenidos para las muestras de sedimentos correspondientes al periodo mayo – octubre de 2008, en las dos estaciones donde se llevó a cabo el muestreo (E₁ y E₂).

En la Tabla 26 se presentan los intervalos de concentración obtenidos para los elementos en los sedimentos del embalse Suata en cada una de las estaciones de recolección, durante el periodo de muestreo mayo – octubre 2008.

Tabla 26. Intervalos de concentración* de los elementos en los sedimentos en cada una de las estaciones del embalse Suata

Elemento	Estación E ₁	Estación E ₂
Hg	94 – 187	73 – 163
Cd	3,10 – 3,78	2,69 – 3,54
Cr	134 – 153	134 – 167
Cu	106 – 136	131 – 152
Ni	71 – 76	79 – 94
Pb	37,4 – 46,0	11,0 – 16,3
Zn	694 – 869	395 – 684
Co	21,7 – 26,1	25,0 – 28,2
Mn	1206 – 1612	1387 – 1607
V	147 – 156	142 – 157
Ca	1,8 – 2,8	1,4 – 1,9
Mg	0,31 – 0,38	0,13 – 0,21
Al	3,06 – 4,02	2,15 – 3,53
Fe	4,82 – 5,12	3,18 – 4,24
Ti	0,91 – 1,18	1,01 – 1,33
Si	16,3 – 17,5	14,3 – 16,8
**C _{OT}	4,70 – 6,14	6,93 – 8,42
**C _T	6,04 – 8,05	7,91 – 9,99

* Concentraciones expresadas como:

%p/p para los elementos Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Si, C_{OT} y C_T
 mg Kg⁻¹ para los elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Mn y V
 µg Kg⁻¹ para el Hg

** C_{OT}: carbono orgánico total. C_T: carbono total

- **Variaciones espaciales**

En la Figura 10 se presentan los diagramas de cajas obtenidos para la concentración de algunos elementos minoritarios definidos en la bibliografía como antrópicos, junto a la distribución espacial del contenido de carbono orgánico (C_{OT}) en cada una de las estaciones.

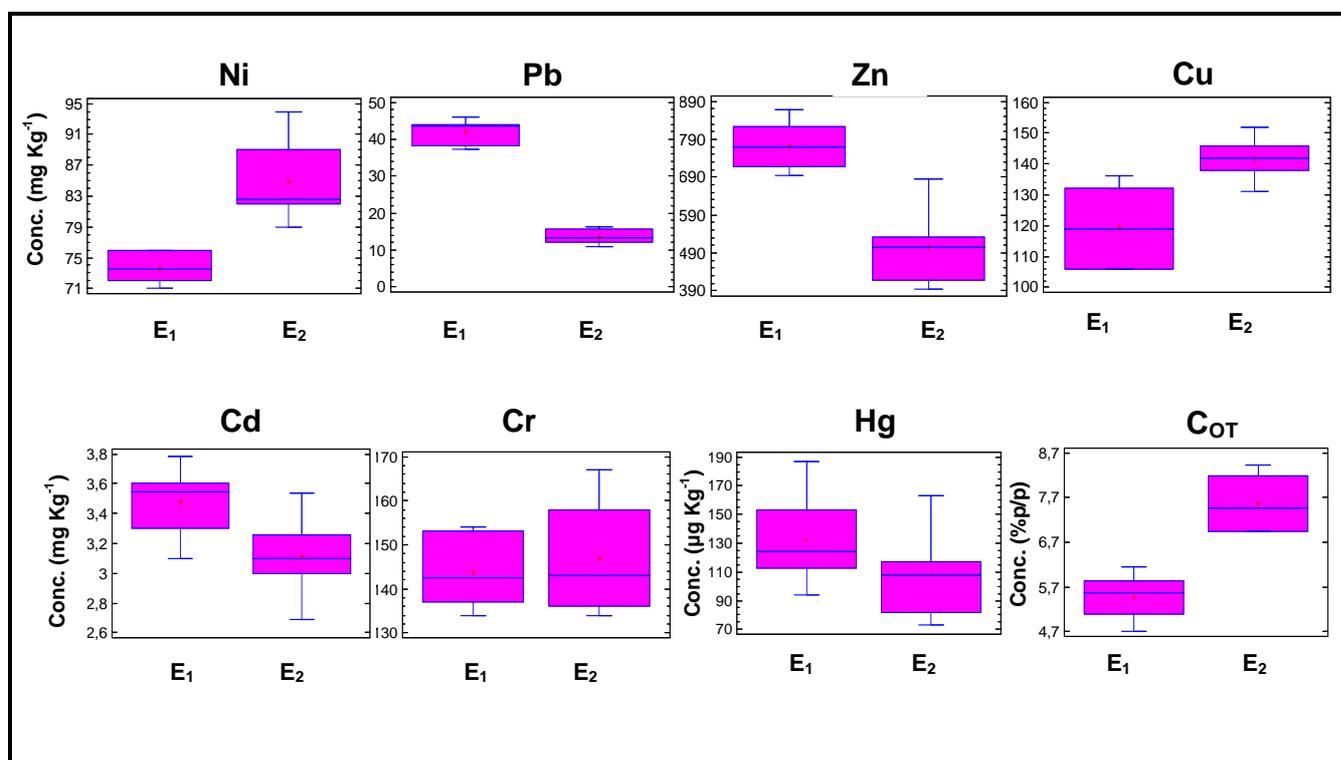


Figura 10. Estudio espacial. Diagramas de caja obtenidos para algunos elementos minoritarios.

En esta figura se observa que para los elementos mostrados se presentan diferencias de concentración entre estaciones. Con el fin de establecer si existen diferencias significativas entre dichas estaciones, se aplicó la prueba estadística denominada Kruskal – Wallis ^[87]. Esta prueba no paramétrica, arrojó los resultados que se muestran en el Apéndice 4, los cuales indican que existen diferencias significativas entre los valores de concentración para la mayoría de los elementos en los sedimentos de la estación E₁ respecto a los obtenidos para los sedimentos de la estación E₂. Sin embargo, las concentraciones de los elementos Hg, Cr, Mn, V y Si no presentaron diferencias significativas entre una estación y otra.

En el Apéndice 5 se presentan los diagramas de cajas para el resto de los elementos en cada una de las estaciones de recolección. En estos diagramas se observa que la mayor dispersión en los valores de concentración de Cu, Mn, V, Ca y Si se encontró en la estación E₁, mientras los elementos Ni, Cr, Fe, Co y Ti mostraron mayor dispersión en la estación E₂.

Estos resultados revelan que en el embalse no existe homogeneidad espacial en lo que se refiere al contenido de elementos en los sedimentos, excepto para los elementos Hg, Cr, Mn, V y Si, que presentaron concentraciones similares en ambas estaciones.

En este sentido, cabe resaltar que las dos estaciones de muestreo están separadas por una distancia de 3270 m y cada una presenta un entorno diferente. La Estación E₁ se encuentra próxima al canal de aducción al embalse, por donde entran aguas provenientes del Río Aragua. Este punto recibe además, el aporte de la quebrada El Mamón, mientras en las adyacencias de la Estación E₂ se encuentran ubicadas industrias de producción de aves y cerdos.

Las diferencias en los posibles focos de contaminación en el embalse se pueden estudiar a partir del contenido de carbono orgánico hallado en los sedimentos de cada estación, para los cuales se encontraron diferencias significativas. En la Estación E₂ se encontraron las concentraciones más altas de C_{OT}, lo cual se puede asociar al aporte masivo de nutrientes inorgánicos por fertilizantes de origen industrial o extractivo y por excrementos de animales, a causa de la producción masiva de aves y cerdos que se lleva a cabo en los alrededores. Estos resultados evidencian condiciones distintas en cada estación de muestreo, lo que explica la heterogeneidad espacial en las concentraciones obtenidas de los elementos.

Con respecto a estas observaciones, diversos autores han encontrado que zonas bastante cercanas de un estuario pueden contener metales en niveles muy diferentes, debido principalmente a que son afectados por mecanismos de sorción-desorción y precipitación-disolución, dependientes del estado de oxidación y del radio iónico hidratado de metales específicos, que pueden asociarse con las capas superficiales de partículas coloidales orgánicas e inorgánicas y también por condiciones fisicoquímicas como pH, condición redox, temperatura y dureza ^[17,25,39].

- **Variaciones temporales**

En la Figura 11 se presentan las concentraciones de los elementos mayoritarios en los sedimentos: Ca, Mg, Al, Fe, Ti y Si, en función del periodo de muestreo para cada una de las estaciones de recolección. Como se observa en esta figura la concentración de Al disminuyó con el periodo de muestreo en ambas estaciones, mientras Si y Fe no presentaron variaciones importantes en el tiempo. El Ti por su parte, presentó su valor máximo en el mes de julio para la Estación E₁, mientras que en la Estación E₂ se registraron los niveles más altos de este elemento en el mes de junio.

Los niveles de Ca y Mg siguieron una tendencia similar en función del tiempo en cada una de las estaciones. En la E1 se presentó un incremento progresivo de la concentración de ambos elementos desde el mes de mayo hasta agosto, alcanzando en este último mes su valor máximo, luego se observó un descenso a partir de este mes hasta octubre. En la E₂ los niveles más altos de ambos elementos se presentaron en los meses mayo, agosto y octubre. Los máximos de concentración coinciden con los periodos de mayores precipitaciones en la zona de estudio, por lo que la entrada de estos elementos al embase puede estar asociada al agua de escorrentía provocada por las lluvias.

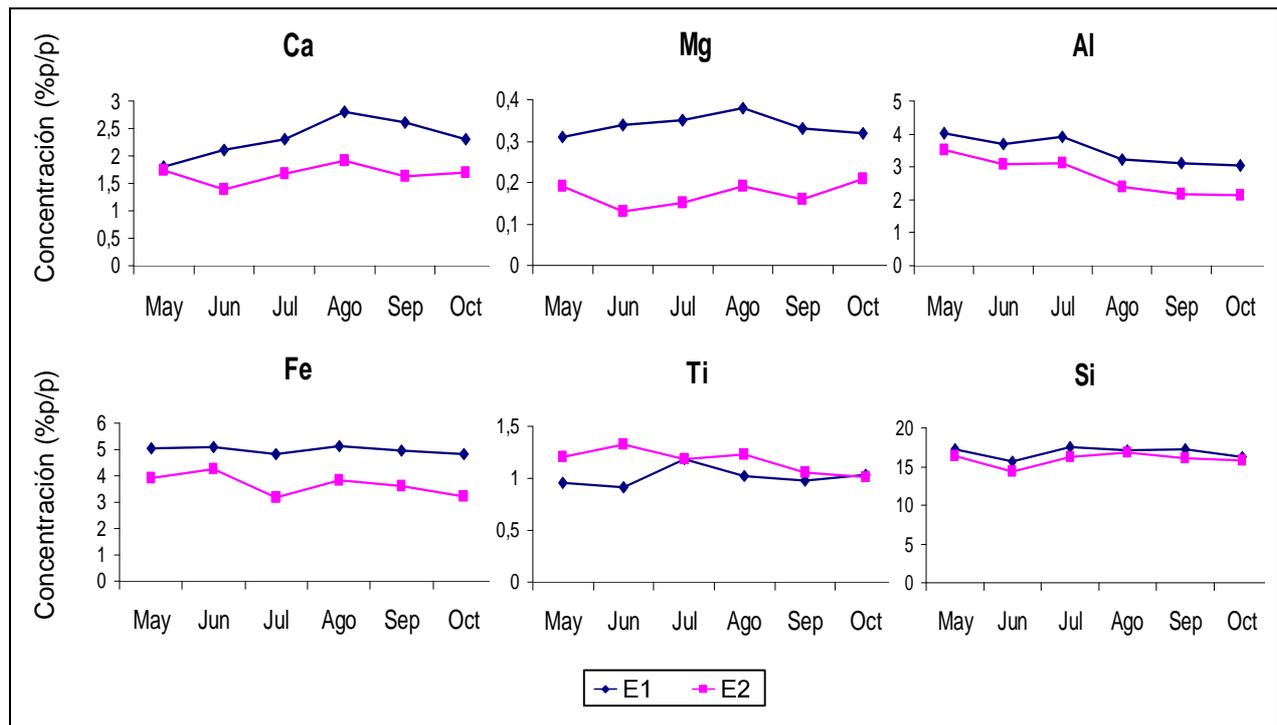


Figura 11. Variación de la concentración de los elementos mayoritarios en los sedimentos del embalse Suata durante el periodo de muestreo mayo – octubre de 2008, para cada estación de recolección (E₁ y E₂).

En la Figura 12 se presentan las concentraciones de los elementos minoritarios, carbono orgánico y carbono total en los sedimentos del embalse Suata durante el periodo de muestreo mayo – octubre de 2008, para cada estación de recolección.

Los elementos Cr, Cu, Ni, Co, Mn, Pb y Cd presentaron poca variación de su concentración en ambas estaciones a lo largo del muestreo. El Zn presentó un descenso de su concentración de mayo a octubre, mientras la concentración de V disminuyó desde agosto hasta octubre, en las dos estaciones. El Hg por su parte, presentó sus niveles máximos en el mes de Julio.

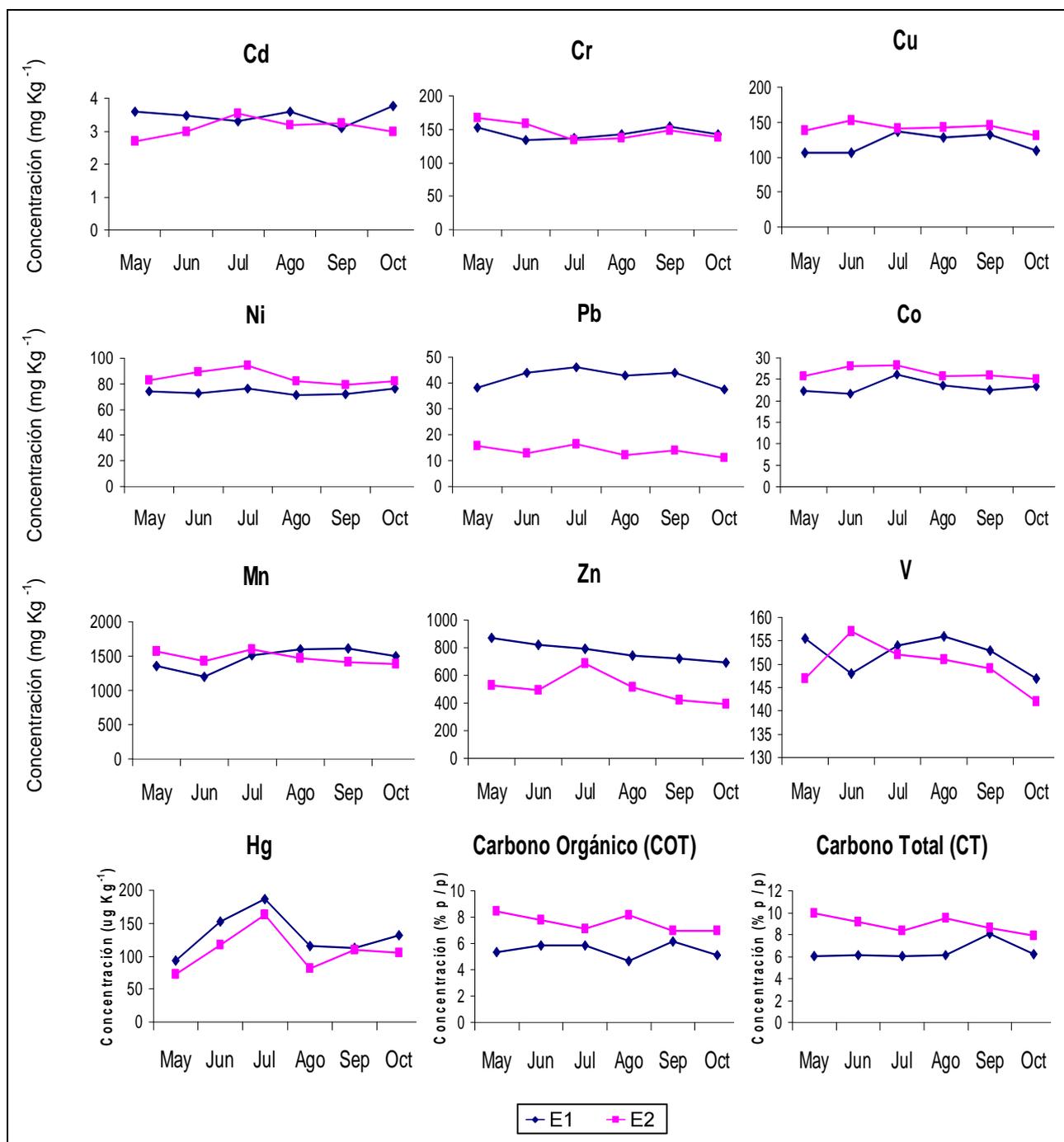


Figura 12. Concentración de los elementos minoritarios, carbono orgánico y carbono total en los sedimentos del embalse Suata durante el periodo de muestreo mayo – octubre de 2008, para cada estación de recolección (E₁ y E₂)

- **Comparación con algunos valores considerados como líneas bases**

El contenido total de los elementos estudiados en los sedimentos se comparó con valores de concentraciones internacionales, considerados líneas bases que se presentan en la Tabla.27. Esta comparación se emplea como un indicador preliminar para conocer el estado ambiental de los sedimentos del embalse y es una alternativa cuando no se cuenta con valores bases de la zona geográfica del estudio, como en este caso.

Tabla 27. Intervalos de concentración de los elementos en los sedimentos del embalse Suata y valores bases internacionales.

Elemento	Estación E ₁ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Estación E ₂ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valores Bases Internacionales		
			Turekian ^[51] ($\mu\text{g g}^{-1}$)	SQirTs ^[52] ($\mu\text{g g}^{-1}$)	*EPA ^[32] ($\mu\text{g g}^{-1}$)
**Hg	94 – 187	73 – 163	400	4 – 51	
Cd	3,1 – 3,78	2,69 – 3,54	0,3	0,3	<6
Cr	134 – 153	134 – 167	90	7 – 13	<25
Cu	106 – 136	131 – 152	45	10 - 25	<25
Ni	71 – 76	79 – 94	68	9,9	<20
Pb	37,4 – 46,0	11,0 – 16,3	20	4 – 17	<40
Zn	694 – 869	395 – 684	95	7 – 38	<300
Co	21,7 – 26,1	25,0 – 28,2	19	10	
Mn	1206 – 1612	1387 – 1607	850	400	
V	147 – 156	142 – 157	130	50	
**Fe	4,82 – 5,12	3,18 – 4,24	4,72		

* Valores para sedimentos no contaminados

** Concentración de Hg en ng g^{-1} y concentración de Fe en %p/p

Como se observa, la concentración de la mayoría de los elementos en las muestras analizadas se encuentra por encima de los valores base o de referencia, a excepción del Hg que se encontró por debajo de los valores reportados por Turekian^[51], y del Cd con valores inferiores a los reportados por la EPA^[32]. En el caso del Pb, se observó enriquecimiento en una de las dos estaciones de muestreo, la E₁, con valores que superan los valores bases de Turekian^[51], SQuirTs^[52] y EPA^[32].

- **Índices de contaminación**

- **Factor de Enriquecimiento (*FE*)**

El *FE* es un índice de normalización geoquímica que aporta información sobre el origen de los metales pesados presentes en los sedimentos. Valores de *FE* entre 0,5 y 1,5 sugieren que los metales pueden provenir completamente de materiales naturales de la corteza o por los procesos de meteorización, mientras que valores de *FE* superiores a 1,5 sugieren que una porción significativa del metal es proporcionado por otras fuentes ^[7].

Los valores de *FE* se calcularon para cada estación de muestreo, normalizando la concentración de cada elemento con respecto a la concentración de elementos abundantes y que se preservan en el sistema, como son el Fe, Ti y Al. Esta normalización compensa posibles errores originados por diferencias en la composición del sedimento considerado línea base. Estos resultados se presentan en la Tabla 28.

Tabla 28. Intervalo de valores del Factor de enriquecimiento (FE^*) obtenidos en los sedimentos del embalse Suata.

Elemento	FE_{Fe}		FE_{Ti}		FE_{Al}	
	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2
Hg	0,3 – 0,5	0,2 – 0,5	0,1 – 0,2	0,1 – 0,2	0,6 – 1,2	0,4 – 1,0
Cd	11,7 – 14,3	10,2 – 13,4	4,0 – 4,9	3,5 – 4,6	26,2 – 32,0	22,8 – 29,9
Cr	1,6 – 1,9	1,6 – 2,1	0,6 – 0,7	0,6 – 0,7	3,8 – 4,3	3,8 – 4,7
Cu	2,6 – 3,4	3,3 – 3,8	0,9 – 1,2	1,1 – 1,3	5,6 – 7,7	7,4 – 8,6
Ni	1,2 – 1,3	1,3 – 1,5	0,4 – 0,5	0,4 – 0,5	2,7 – 2,8	3,0 – 3,5
Pb	2,1 – 2,6	0,6 – 0,9	0,7 – 0,9	0,2 – 0,3	4,7 – 5,8	1,4 – 2,1
Zn	8,3 – 10,4	4,7 – 8,2	2,9 – 3,6	1,6 – 2,8	18,6 – 23,2	10,6 – 18,3
Co	1,3 – 1,5	1,4 – 1,6	0,4 – 0,5	0,5 – 0,6	2,9 – 3,5	3,3 – 3,7
Mn	1,6 – 2,2	1,8 – 2,2	0,5 – 0,7	0,6 – 0,7	3,6 – 4,8	4,1 – 4,8
V	1,2 – 1,3	1,2 – 1,4	0,4 – 0,5	0,4 – 0,5	2,9 – 3,0	2,7 – 3,1

* Valores obtenidos mediante normalización con los elementos Fe, Ti y Al

Los valores de FE obtenidos presentaron diferencias con respecto al elemento empleado para la normalización, siendo el FE_{Al} el que presentó los valores más altos. De acuerdo a este factor todos los elementos estudiados, excepto el Hg, provienen de fuentes antrópicas.

Por otra parte, los valores de FE_{Fe} sugieren que una porción significativa de los metales: Cd, Cr, Cu, Zn, Mn y Pb es proporcionada a los sedimentos por fuentes externas a la litología de la zona, mientras que en el caso de FE_{Ti} , los sedimentos presentan enriquecimiento por vía antrópica únicamente para el Cd y el Zn.

A pesar de las diferencias entre los valores, se tiene que, independientemente del elemento empleado para la normalización, el Cd y el Zn se encuentran en el sistema por otras fuentes adicionales a las naturales.

Sutherland (2000) ^[56], estableció cinco grados de contaminación del sedimento reconocidos en base al valor del Factor de enriquecimiento, los cuales se presentan en la Tabla 13. De acuerdo a estas categorías, los elementos Cd y Zn presentan enriquecimiento moderado tomando al Ti como elemento normalizador. Se consideraron los valores de FE_{Ti} , para categorizar el grado de contaminación, porque el Ti fue el elemento cuya concentración se mostró más constante durante todo el muestreo.

- Índice de Geoacumulación (I_{geo})

El I_{geo} es uno de los índices de mayor uso, ya que asocia la intensidad de la contaminación por metales en sedimentos con una escala cualitativa. Las muestras de sedimentos estudiados presentaron valores de I_{geo} que van desde menores a cero hasta valores cercanos a 3, como se puede observar en la Tabla 29.

Tabla 29. Intervalo de valores de I_{geo} obtenidos en los sedimentos del embalse Suata

Elemento	I_{geo}	
	E ₁	E ₂
Hg	-2,7 – (-1,7)	-3,0 – (-1,9)
Cd	2,7 – 3,0	2,5 – 2,9
Cr	-0,01 – 0,2	-0,01 – 0,3
Cu	0,7 – 1,0	0,9 – 1,1
Ni	-0,5 – (-0,4)	-0,4 – (-0,1)
Pb	0,3 – 0,6	-1,4 – (-0,9)
Zn	2,3 – 2,6	1,4 – 2,3
Co	-0,4 – (-0,1)	-0,2 – (-0,01)
Mn	-0,08 – 0,3	0,1 – 0,3
V	-0,4 – (-0,3)	-0,5 – (-0,3)

*Valores resaltados en negrita representan los elementos que se encuentran como contaminantes

En la Figura 13 se muestra el grado de contaminación de los sedimentos asociado a cada elemento, de acuerdo a los valores obtenidos de I_{geo} y sus diferentes clases. Como se puede observar en esta figura, los sedimentos estudiados se clasifican de moderado a fuertemente contaminados con Cd y Zn en ambas estaciones (E_1 y E_2), de no contaminados a moderadamente contaminados con Cr, Cu y Mn en ambas estaciones (E_1 y E_2) y moderadamente contaminados con Pb en la estación E_1 .

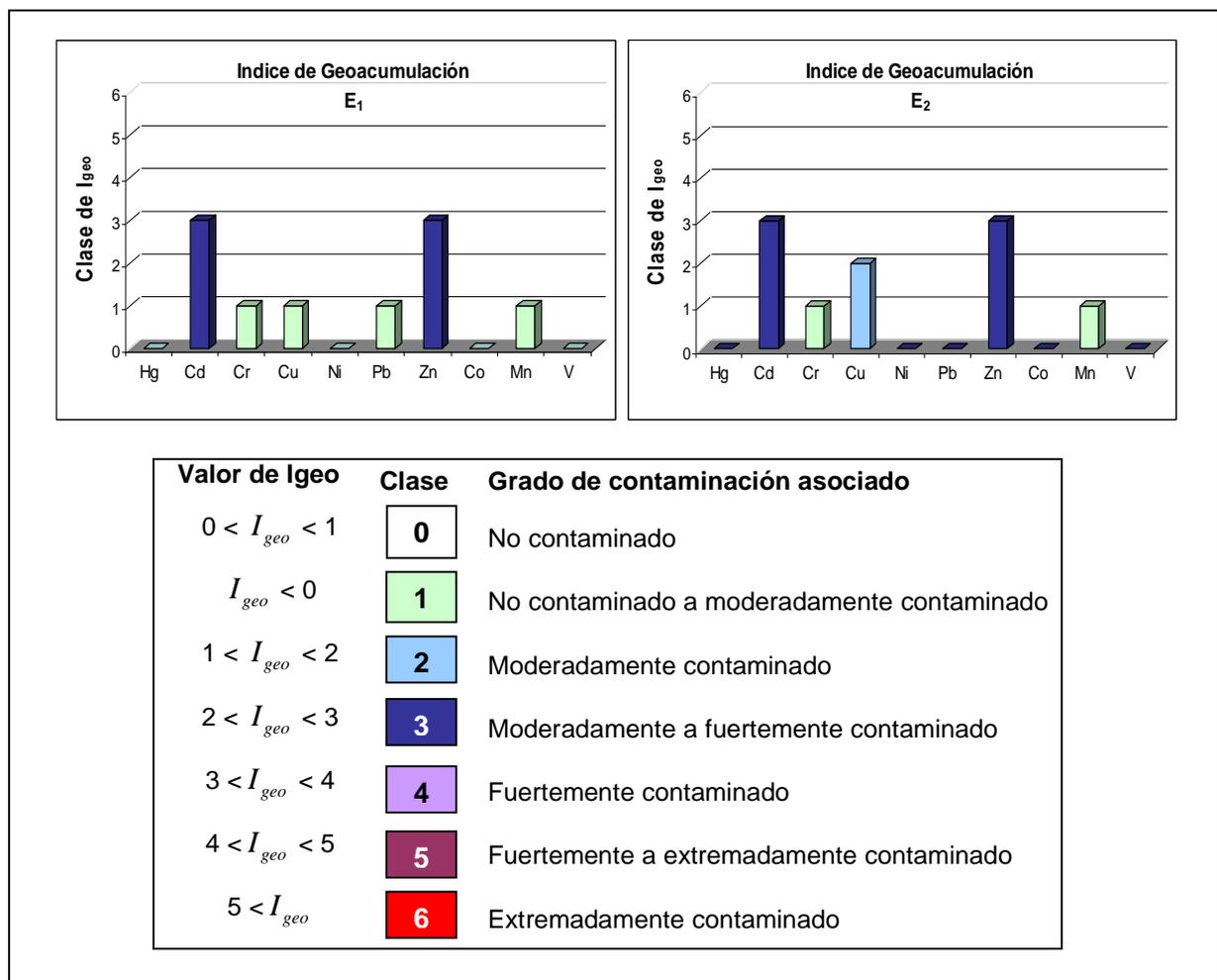


Figura 13. Grado de contaminación de los elementos del embalse Suata de acuerdo al I_{geo}.

- **Correlaciones interelementales**

Se estudiaron posibles correlaciones interelementales, las cuales proveen información de posibles fuentes u orígenes comunes. Para ello se empleó como estadístico el coeficiente de Spearman, el cual es poco sensible a la influencia de datos anómalos. Los resultados numéricos obtenidos, para un 95% de confianza, se presentan en el Apéndice 6, e indican que existe una correlación significativa entre las variables que se muestran en la Figura 14.

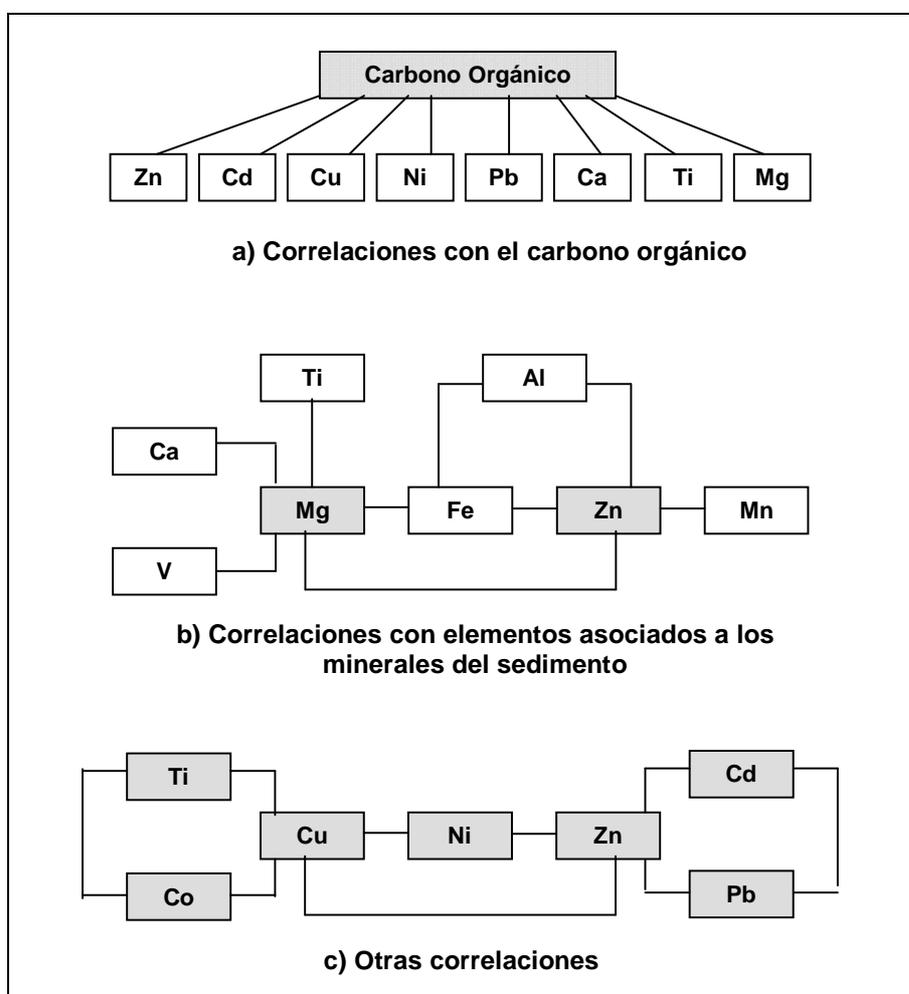


Figura 14. Correlaciones significativas obtenidas en los sedimentos del embalse Suata.

Correlaciones con el Carbono orgánico

Las concentraciones obtenidas de Corg en los sedimentos se encuentran entre 4,70% y 8,42%. En la literatura no se encuentran valores considerados base para el contenido de carbono orgánico en sedimentos. Sin embargo, Mogollón y Bifano (2000)^[62], reportaron contaminación con carbono orgánico en los sedimentos del Rio Tuy donde determinaron concentraciones porcentuales de carbón de 2,0%. De acuerdo a este criterio, los sedimentos del embalse Suata parecen estar enriquecidos con este elemento. En este caso, la determinación de posibles correlaciones entre los diferentes elementos con el carbono orgánico, puede ser empleada para estudiar la posible intervención antrópica.

De acuerdo al coeficiente de Spearman, el carbono orgánico está relacionado de manera significativa con los siguientes elementos: Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Ca, Ti y Mg como se muestra en la Figura 14 (a). Estos metales tienen una fuerte tendencia a formar compuestos organometálicos con la materia orgánica, lo que condiciona en gran medida, su solubilidad y disponibilidad para los cuerpos de agua^[63].

En la Figura 15 se observa que entre el contenido de carbono orgánico y la concentración de Cd y Zn en los sedimentos hay una correlación negativa, que se debe a que el Cd y el Zn pueden formar complejos solubles con la materia orgánica, de manera que al aumentar el aporte de ligandos orgánicos disminuye el contenido retenido de estos elementos en los sedimentos^[15]. En contraste, elementos como el Ni y Cu presentaron correlaciones positivas con el carbono orgánico, ya que pueden formar quelatos estables poco solubles con la materia orgánica^[17].

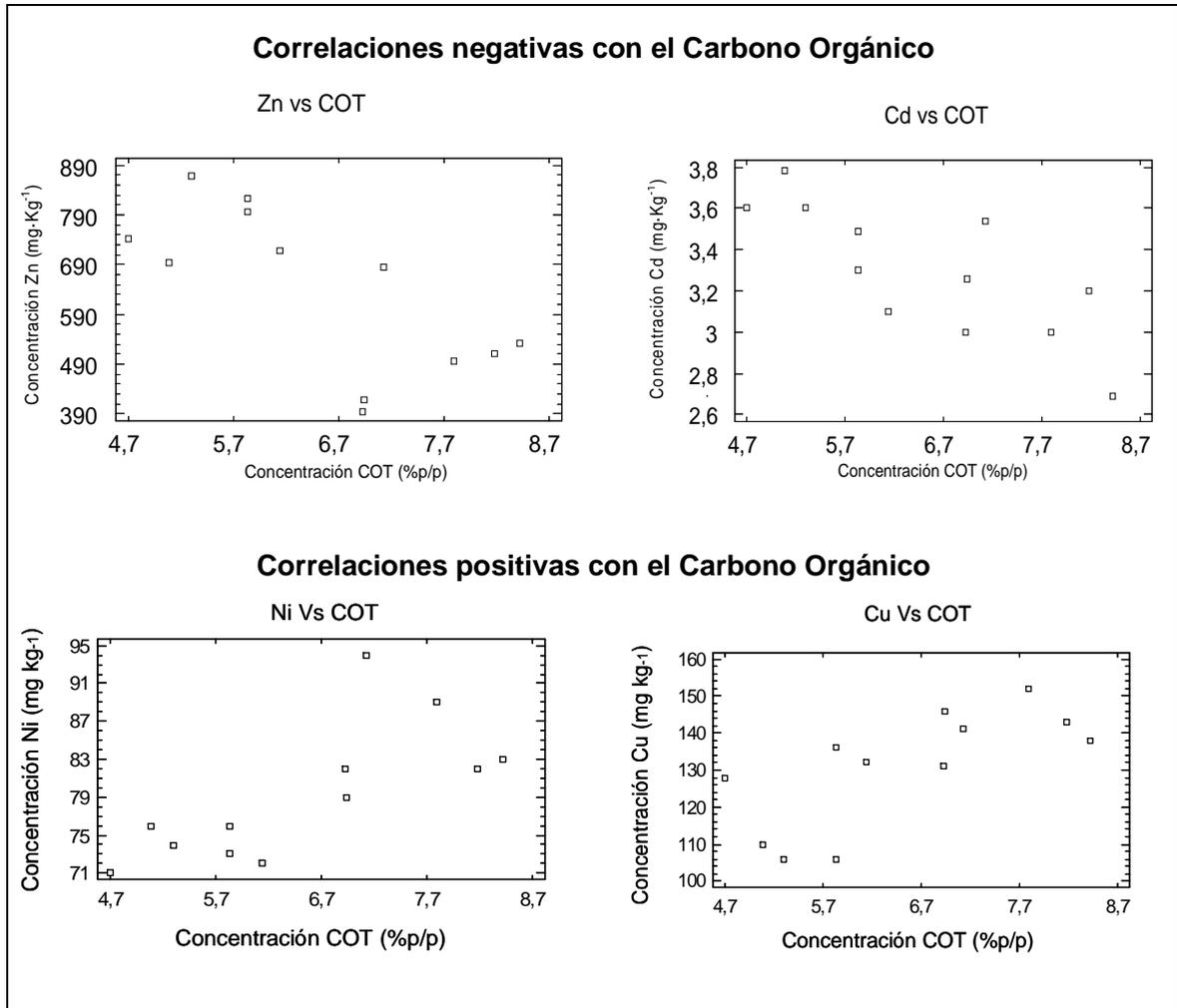


Figura 15. Correlaciones con el Carbono Orgánico.

Correlaciones con elementos asociados a minerales del sedimento

En la Figura 14 (b) se observa que, de acuerdo al coeficiente de Spearman, las concentraciones de Mg y Zn se encuentran asociadas a elementos que conforman los minerales primarios y secundarios de los sedimentos, como son el Si, Fe, Al, Mn, Ca y V. Estos resultados permiten inferir que parte de la concentración hallada de Mg y Zn en sedimentos pertenece probablemente a la litología de la zona.

Cabe resaltar, que según los datos de la conformación litológica del embalse, este presenta minerales del tipo anfíboles, que son inosilicatos de calcio, hierro y magnesio; además de otros minerales conformados por Mg, como las cloritas, por lo que las correlaciones obtenidas para el Mg parecen estar justificadas por la litología.

Otras correlaciones

En la Figura 14 (c) se muestran las correlaciones obtenidas, de acuerdo al coeficiente de Spearman, entre los elementos Cu, Ni y Zn. El Cu a su vez aparece correlacionado con Ti y Co, mientras el Zn se muestra correlacionado con el Cd y el Pb. La representación gráfica de algunas de estas correlaciones se presenta en la Figura 16.

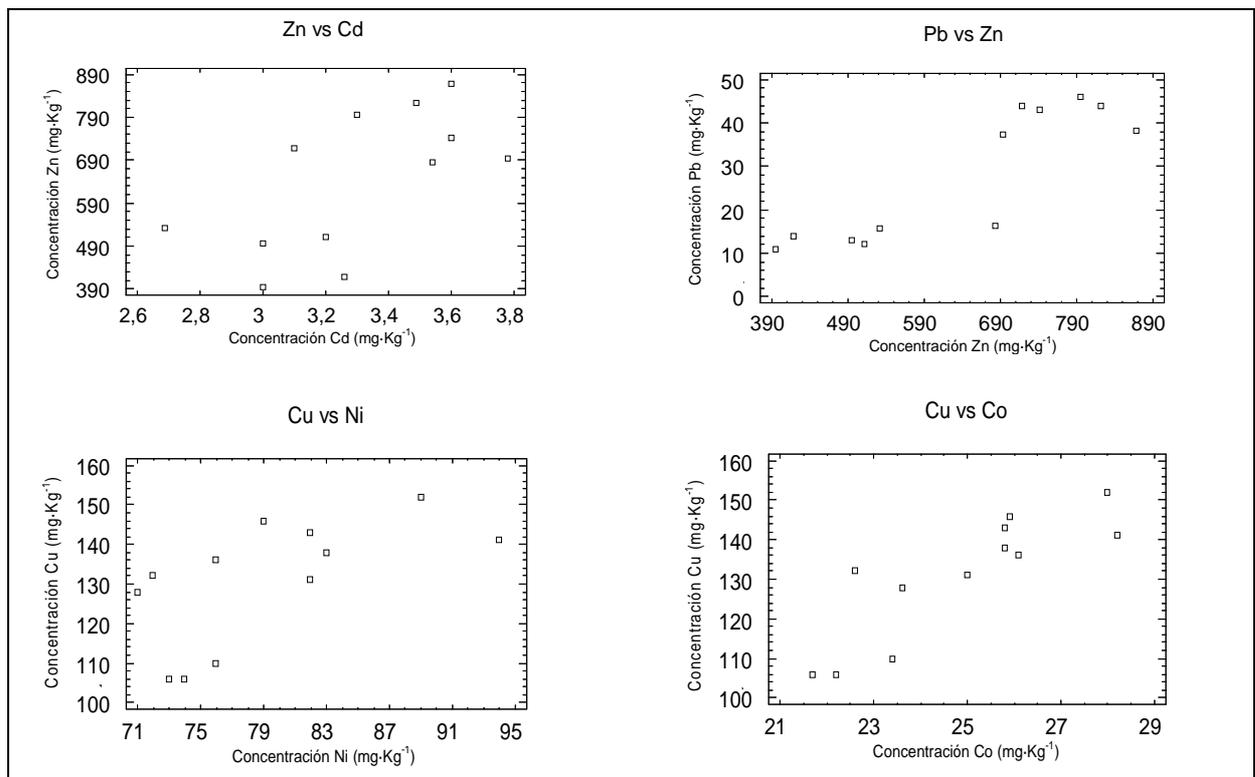


Figura 16. Algunas correlaciones interelementales encontradas en las muestras de sedimentos.

Diversos autores ^[16,17,87] han encontrado correlación significativa entre el contenido de Cd y el Zn en sedimentos. Según Thornton (1986) ^[87] el Cd está asociado principalmente con minerales de Zn en forma de sulfuro, por lo que deduce que la concentración de Cd en sedimentos depende normalmente del contenido de Zn.

Las correlaciones obtenidas, indicarían al menos dos fuentes diferentes que aportan metales a los sedimentos y que se fijan al Corg, el cual llega al embalse como desecho orgánico de las industrias de producción animal. El Cd, Pb y Zn pueden provenir juntos de las láminas de zinc que se encuentran como techos de los galpones de estas industrias, que eventualmente se deterioran y se desechan a las aguas. En la Figura 17 se muestran parte de las construcciones que se encuentran en las adyacencias del embalse Suata.



Figura 17. Industrias de producción animal que se encuentran en las adyacencias del embalse Suata, específicamente en la estación E₂.

Es importante acotar, que las correlaciones entre los metales pueden no ser consecuencia de la tendencia aparecer juntos en la naturaleza, sino el reflejo de sus dependencias similares respecto a factores físico-químicos como pueden ser el pH, el potencial redox o la similitud de complejación con las sustancias húmicas ^[16].

5.2.3. Fraccionamiento químico de los elementos en los sedimentos

Las muestras de sedimentos se sometieron al esquema de extracción secuencial especificado en la metodología BCR – modificado ^[38] y cada uno de los extractos fue analizado mediante las técnicas analíticas ICP-OES, FAAS y CV-AFS, dependiendo de los elementos en estudio y empleando las condiciones optimizadas en cada caso. En el Apéndice 7 se presentan los resultados obtenidos de las concentraciones de los elementos en cada una de las etapas de la extracción secuencial.

En la Tabla 30 se presentan los intervalos de concentración extraídos en cada una de las cuatro etapas, la sumatoria de las mismas y el % de recuperación promedio para cada elemento en las estaciones de muestreo E₁ y E₂, durante el periodo mayo-octubre 2008.

La finalidad que se persigue al aplicar esta metodología de extracción química secuencial es determinar, con la mayor precisión posible, la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza química. A esta distribución química se le ha denominado «especiación», y se ha comprobado que el reparto elemental, determinado mediante la aplicación de una metodología de este tipo, tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la biodisponibilidad de los elementos químicos en condiciones naturales ^[7].

Tabla 30. Intervalo de concentraciones obtenidas en la extracción secuencial de los sedimentos del embalse Suata

Elemento	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Sumatoria	% de R**
ESTACIÓN I						
*Hg			32 – 53	54 – 99	92 – 152	93
Cd	0,42 – 0,51	1,24 – 1,52	0,74 – 0,93	0,85 – 1,32	3,5 – 3,8	108
Cr	15,1 – 17,2	21,3 – 24,0	26,8 – 29,6	83 – 95	149 – 154	107
Cu	2,04 – 3,37	27,4 – 38,5	52,4 – 62,4	22,1 – 42,5	115 – 139	107
Ni	13,6 – 14,8	20,1 – 23,6	13,4 – 15,7	25,4 – 36,3	77 – 84	111
Pb		32,1 – 37,4	8,4 – 9,3		40 – 46	105
Zn	412 – 550	231 – 287	31,4 – 34,5	61,3 – 64,1	797 – 876	108
Co	3,28 – 4,86	7,1 – 7,9	4,7 – 5,6	8,2 – 10,7	25 – 28	113
**Fe	0,11 – 0,16	2,29 – 2,58	0,70 – 0,89	2,12 – 2,41	5,3 – 5,7	111
Mn	798 – 893	347 – 440	59,7 – 68,4	97 – 168	1356 – 1472	98
Ti	2,37 – 2,95	5,49 – 6,38	6,67 – 7,68	9714 – 11057	9730 – 11072	104
V	0,59 – 1,02	20,12 – 27,3	2,3 – 2,9	125 – 138	148 – 169	103
**Ca	1,42 – 1,96	0,12 – 0,25		0,12 – 0,21	1,7 – 2,3	93
**Mg	0,13 – 0,15	0,09 – 0,11	0,002 – 0,008	0,05 – 0,12	0,30 – 0,37	99
**Al		0,15 – 0,34	0,21 – 0,75	2,45 – 3,51	3,0 – 4,1	100
**Si	0,04 – 0,06	0,18 – 0,22	0,22 – 0,32	14,06 – 16,97	14,6 – 17,5	99
ESTACIÓN II						
*Hg			29 – 51	41 – 94	76 – 142	100
Cd	0,14 – 0,16	0,85 – 0,95	0,63 – 0,71	0,98 – 1,52	2,81 – 3,22	103
Cr	15,4 – 17,8	22,4 – 24,6	27,8 – 29,3	88 – 101	154 – 169	108
Cu	1,98 – 3,39	24,2 – 41,3	54,3 – 60,2	29,4 – 42,7	125 – 141	94
Ni	10,1 – 12,2	20,4 – 24,1	14,9 – 16,7	24,5 – 34,2	77 – 81	95
Pb		10,1 – 13,2	2,1 – 4,2		12 – 17	104
Zn	238 – 272	204 – 216	21,5 – 29,7	50,4 – 56,8	542 – 556	106
Co	3,43 – 4,07	5,6 – 6,8	5,4 – 5,8	8,5 – 9,7	23,8 – 25,7	94
**Fe	0,01 – 0,03	0,73 – 0,93	0,62 – 0,73	2,05 – 3,01	3,61 – 4,65	107
Mn	814 – 886	497 – 531	42,1 – 48,9	214 – 259	1601 – 1675	108
Ti	2,52 – 2,99	5,78 – 6,67	18,6 – 21,4	9874 – 12300	9903 – 12330	94
V	0,73 – 0,78	10,2 – 12,3	7,1 – 7,8	132 – 142	151 – 161	104
**Ca	0,99 – 1,66	0,127 – 0,236		0,124 – 0,204	1,34 – 1,99	102
**Mg	0,098 – 0,117	0,015 – 0,087	0,002 – 0,006	0,001 – 0,035	0,16 – 0,22	106
**Al		0,18 – 0,40	0,19 – 0,47	1,89 – 2,87	2,47 – 3,41	111
**Si	0,018 – 0,024	0,12 – 0,29	0,20 – 0,26	14,56 – 15,92	15,06 – 16,49	99

*Concentración de Hg expresada como $\mu\text{g Kg}^{-1}$

**% R: porcentaje de recuperación, definido como : $(\sum C_{\text{ext}} / C_{\text{DT}}) \cdot 100$, donde $\sum C_{\text{ext}}$ es la sumatoria de la concentración en los extractos y C_{DT} es la concentración en la solución de digestión total.

El método de extracción secuencial fue validado ^[77] empleando la muestra de referencia BCR701, la cual certifica los metales Cd, Cu, Ni, Cr, Pb y Zn. Para los otros metales se empleó el método del porcentaje de recuperación (%R), que consiste en comparar la sumatoria de los contenidos de metales en las distintas fracciones con la concentración total en la muestra original. Se suelen considerar satisfactorios los resultados obtenidos en el intervalo de 85 – 115 % de recuperación ^[63]. En este caso se obtuvieron porcentajes de recuperación satisfactorios, entre 93% y 113% como se observa en la Tabla 30.

En el Apéndice 8 se presentan los porcentajes de cada elemento obtenidos en las fracciones de extracción secuencial en las estaciones E₁ y E₂, durante el periodo mayo-octubre 2008. El porcentaje extraído en cada fracción no presenta diferencias importantes en ambas estaciones de recolección (E₁ y E₂) para la mayoría de los elementos, excepto para los elementos Cd, Zn, Fe y Mg, tal como se observa en la Figura 18.

Debido a que la mayoría de los elementos presentaron porcentajes de extracción similares en ambas estaciones, se usó el promedio de estos valores para representar gráficamente el fraccionamiento químico de los elementos en los sedimentos, como se puede apreciar en la Figura 19.

La concentración de los elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Mn y Zn se encontró repartida entre las 4 fracciones de la extracción secuencial, lo que indica que estos elementos se encuentran en formas intercambiables, asociados a carbonatos, unidos a óxidos de hierro y manganeso, incorporadas a la materia orgánica y a los minerales. Los elementos Ni, Co y Cr presentaron un fraccionamiento químico similar, todos con el mayor porcentaje en la fracción litogénica, mientras el Cu presentó el porcentaje más alto de concentración asociado a la materia orgánica.

El Mn se encontró en un porcentaje elevado en la primera fracción, que puede ser atribuido a una posible deficiencia en la selectividad de este extracto o a la presencia del elemento asociado a especies fácilmente extraíbles. Estos resultados coinciden con los obtenidos en los embalses Tierra Blanca y La Mariposa, por Machado F., (2006)^[71] y Morales A., (2007)^[72] respectivamente.

En la estación E₁, el Cd se encontró asociado a los oxihidroxidos de Fe y Mn en mayor proporción, mientras en la E₂ se presenta asociado a los minerales del sedimento. El Pb se encontró casi en su totalidad (79%) asociado a los oxihidroxidos de hierro y manganeso. El Zn se encontró de forma mayoritaria en la primera fracción, como carbonato y/o intercambiable en ambas estaciones, y en un porcentaje importante ligado a los oxihidroxidos de hierro y manganeso.

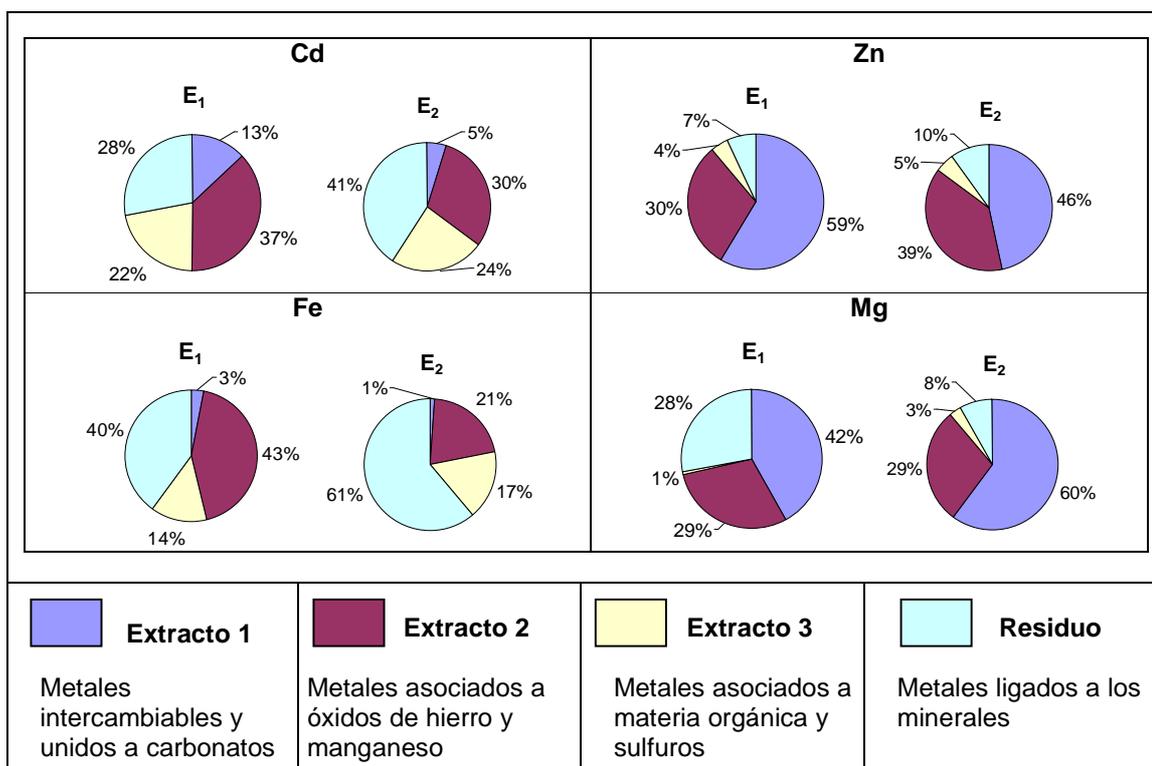


Figura 18. Fraccionamiento químico de los elementos Cd, Zn, Fe y Mg en los sedimentos del embalse Suata en ambas estaciones de muestreo.

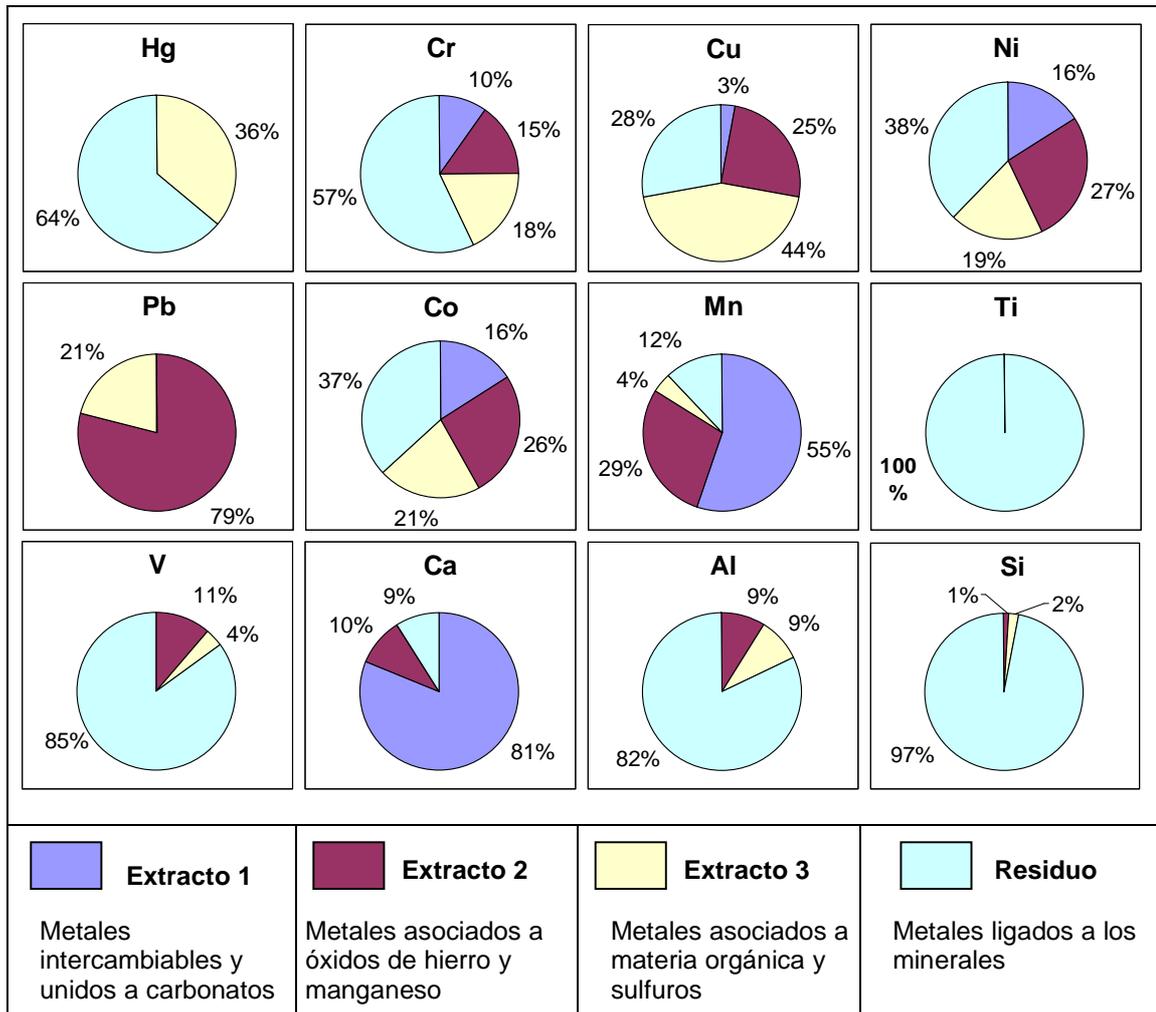


Figura 19. Fraccionamiento químico de los elementos en los sedimentos del embalse expresado como porcentajes promedio de cada fracción de la extracción secuencial.

Es importante acotar que valores de pH por encima de 8, como los encontrados en este embalse, favorecen la precipitación de metales por la formación de compuestos insolubles mayoritariamente hidróxidos ^[60]. Esto explica los porcentajes alrededor de 30% que se encontraron en el extracto 2 para los elementos Cu, Ni, Mn, Co, Zn, Cd y Fe.

Por su parte, los elementos Ti, Al, Si y V se encontraron casi en su totalidad en la fracción residual, resultado esperado ya que estos elementos están asociados a los minerales primarios del sedimento, por lo que no se solubilizan fácilmente ni en un intervalo de tiempo razonablemente corto, al menos bajo las condiciones normalmente reinantes en la naturaleza^[60].

Movilidad y disponibilidad de los elementos en los sedimentos

La fracción de metal en forma de iones intercambiables y carbonatos (extracto 1), desde el punto de vista de la contaminación ambiental, es la más importante. Esta fracción es la que está más débilmente ligada a los sedimentos y por tanto, cambios en las condiciones ambientales del sistema acuático pueden provocar la resolubilización de los metales hacia la columna de agua. Los elementos que se encuentran en esta fracción se consideran móviles y su disponibilidad está dada por el porcentaje obtenido de cada uno de ellos en el extracto.

Es importante acotar que el Ca y el Mg presentaron porcentajes elevados en la fracción 1, ya que estos elementos se encuentran como carbonatos en los sedimentos: calcita (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), tal como está descrito en la litología de la zona^[78].

De acuerdo a los porcentajes promedio de los elementos extraídos en la primera fracción (Figura 20), se observa que la movilidad y por ende, la disponibilidad de los elementos en los sedimentos del embalse Suata, siguieron el siguiente orden para cada estación:

Estación E₁ : Mn (59%) ≥ Zn (58%) > Ni (17%) > Co (15%) > Cd (13%) > Cr (11%) > Cu (2%)

Estación E₂ : Mn (52%) > Zn (47%) > Co (16%) > Ni (14%) > Cr (10%) > Cd (5%) > Cu (2%)

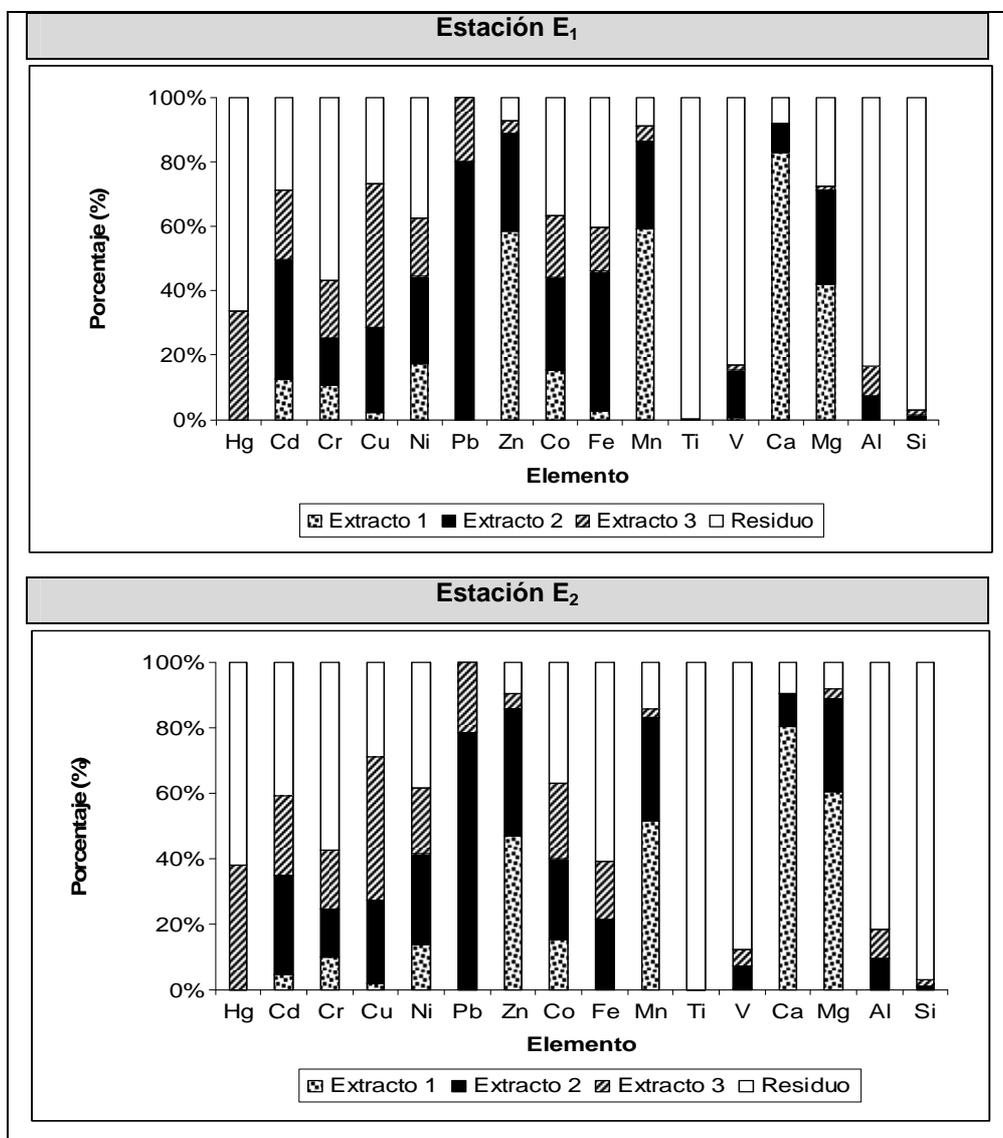


Figura 20. Porcentajes promedio de extracción de los elementos en los sedimentos, para cada estación de recolección.

El Código de Evaluación de Riesgos (RAC) ^[64] permite estimar el riesgo que representan los sedimentos de acuerdo a la concentración de metales en la primera fracción de la extracción secuencial. En la Figura 21 se muestran las categorías de riesgo para los elementos en los sedimentos en cada una de las estaciones.

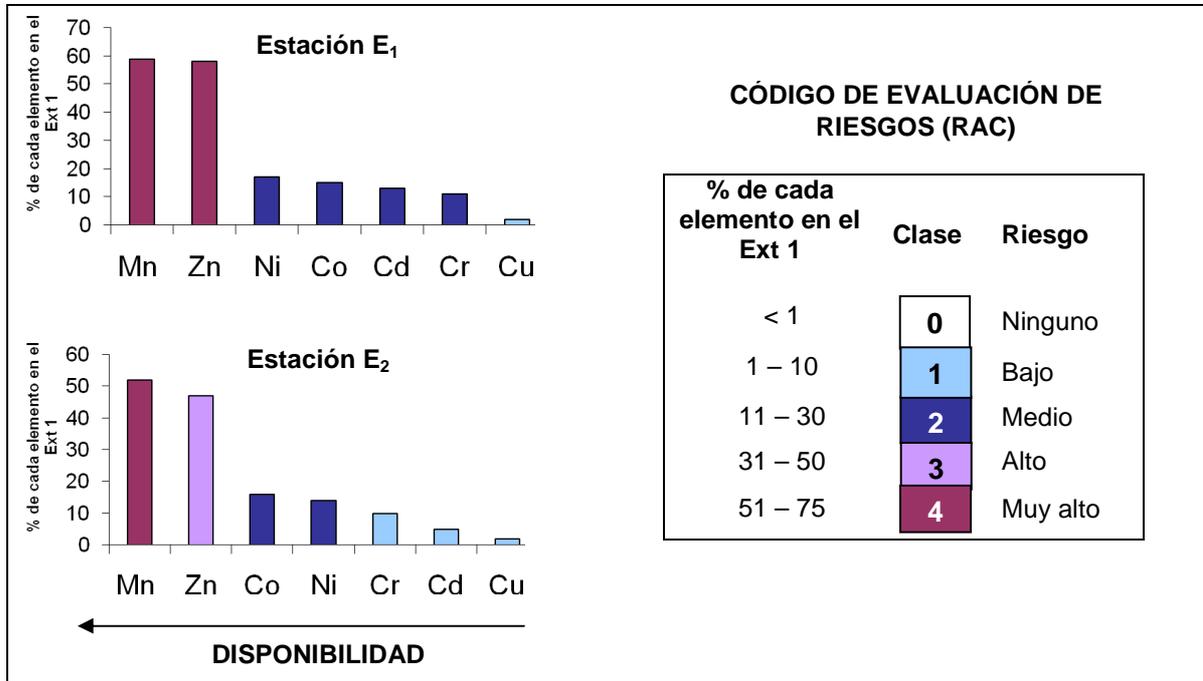


Figura 21. Código de evaluación de Riesgos ^[64].

De acuerdo al RAC ^[64] los sedimentos de la estación E₁ representan: riesgo muy alto de Zn y Mn, mediano riesgo de Co, Ni, Cd y Cr y bajo riesgo en Cu. Por otra parte, los sedimentos de la estación E₂ representan: riesgo muy alto de Mn, riesgo alto de Zn, mediano riesgo de Co y Ni y bajo riesgo en Cd, Cr y Cu, no habiendo riesgo (<1) de disponibilidad de los otros elementos para el cuerpo de agua.

Al contrastar los resultados de movilidad, con los índices de contaminación determinados y la correlación entre elementos, se observa que para los elementos Co y Cu, los cuales se relacionan con el Ti, su procedencia forma parte de la composición química de las rocas y minerales que conforman la litología de la zona en estudio. El Zn y el Cd son elementos que se relacionan en el ambiente y su concentración en los sedimentos, de acuerdo a los resultados obtenidos, tiene una influencia antrópica.

El Zn presenta mayor riesgo, por encontrarse en mayor porcentaje en la primera fracción de la extracción. Sin embargo, puesto que la toxicidad de elementos como el Cd es mucho mayor que la del Zn, el riesgo que se determinó a partir del RAC debe razonarse detenidamente.

Cabe destacar, que la presencia de plantaciones agrícolas y criaderos de animales en los alrededores del embalse, pueden ser fuentes antrópicas de metales y otras especies contaminantes para los sedimentos. En particular, las altas dosis de microelementos, Cu y Zn principalmente, añadidas a determinadas dietas de porcino y aves de corral, ocasiona que los purines de estos animales puedan contener de diez a cuarenta veces más de Cu y de cuatro a diez veces más de Zn que el estiércol normal, con concentraciones entre 13 – 31 mg Kg⁻¹ de Cu y 86 -198 mg Kg⁻¹ de Zn ^[88].

En este sentido, diversos autores han encontrado concentraciones elevadas de Zn, Cu y Cd en sedimentos de ríos cercanos a terrenos de cultivo, asociándolos a la lixiviación de los terrenos en los que se ha producido una acumulación previa de dichos elementos debido al uso de pesticidas, fertilizantes y desechos orgánicos susceptibles de ser utilizados como abono. Los metales presentes en los terrenos alcanzan los cursos de agua no solo directamente al ser lixiviados por la escorrentía superficial, sino también indirectamente al infiltrarse desde acuíferos previamente contaminados ^[2,4,88].

Es importante acotar, que los resultados de la movilidad, disponibilidad y riesgo que representan los sedimentos analizados para el sistema acuático, solo serían observados si las condiciones fisicoquímicas del cuerpo de agua, como pH, potencial redox y contenido de oxígeno disuelto, cambiaran favoreciendo el intercambio de los metales desde los sedimentos al cuerpo de agua.

5.3. Análisis de las muestras de agua recolectadas en el embalse Suata

La recolección de las muestras de agua se realizó en las dos estaciones (E_1 y E_2) a dos profundidades de la columna de agua, durante un periodo de seis meses (mayo - octubre 2008). Las muestras fueron analizadas mediante CV-AFS para la determinación de Hg y empleando ETAAS para la determinación de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb, siguiendo las metodologías optimizadas para cada caso. Los resultados de concentración obtenidos se presentan en el Apéndice 9.

En la Figura 22 se muestran las concentraciones de los elementos obtenidas a diferentes profundidades en cada estación de recolección. En ella se observa que los niveles del contenido de metales no presentaron variaciones importantes dentro de la columna de agua. Sin embargo, las concentraciones de los elementos Pb, Ni, Hg y Cu en la superficie del agua fueron mayores que a profundidades cercanas al fondo, en ambas estaciones para el mes de agosto.

Con la finalidad de comparar los niveles de metales en las dos estaciones de muestreo, se graficaron las concentraciones promedio de la columna de agua para los elementos en cada estación, tal como se presenta en la Figura 23, observándose que las concentraciones de los elementos tampoco presentaron grandes diferencias con respecto a la estación de muestreo. Además, se puede apreciar que los elementos Pb, Ni y Cu presentaron sus valores máximos de concentración en el mes de agosto y que el Cr presentó un incremento importante a partir de este mismo mes.

Estos resultados concuerdan con la homogeneidad encontrada en la columna de agua en ambas estaciones, para parámetros fisicoquímicos como pH, conductividad, contenido de oxígeno disuelto y temperatura (Apéndice 9).

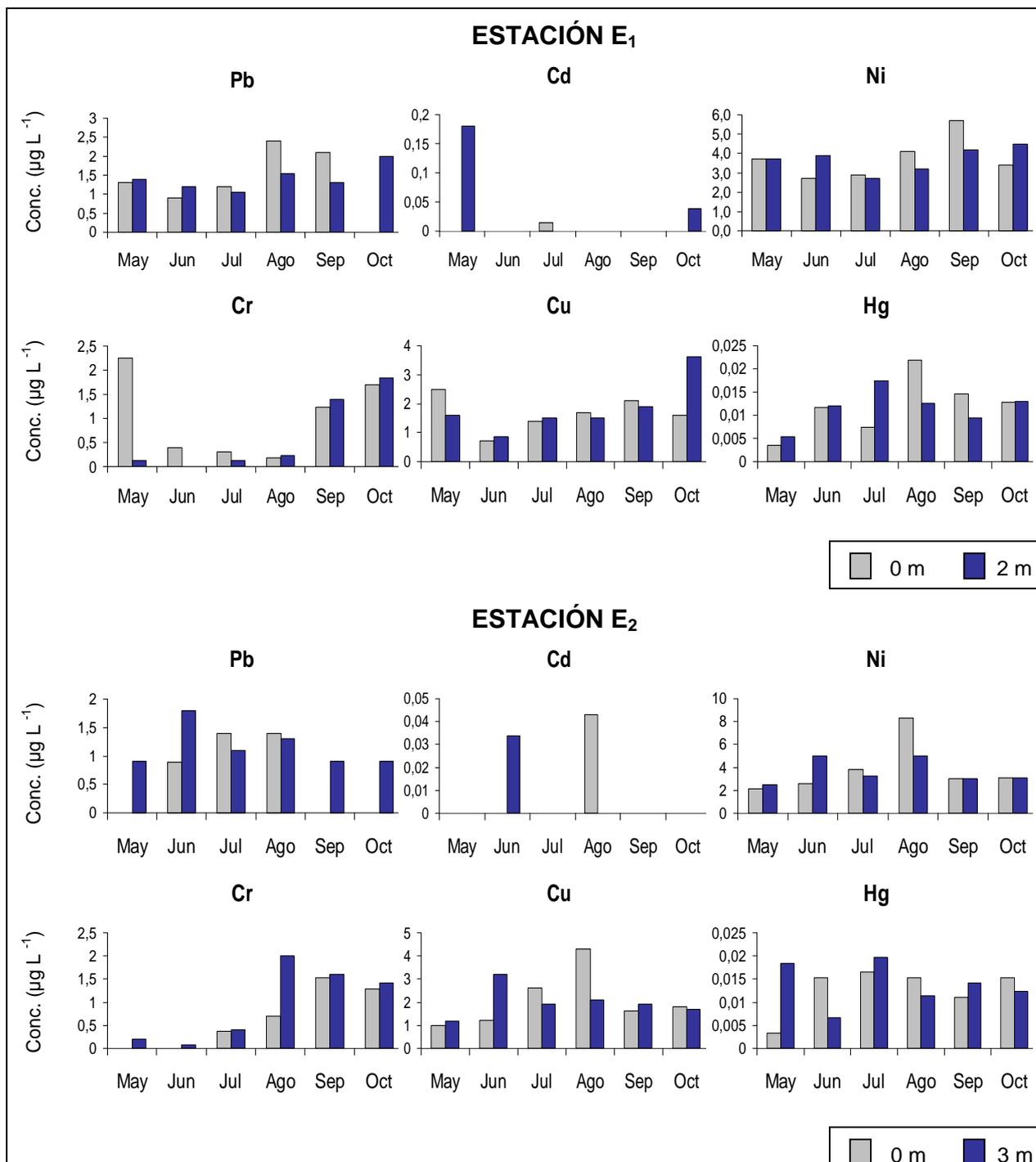


Figura 22. Variación de la concentración de los elementos en el agua a diferentes profundidades durante el periodo de muestreo mayo-octubre 2008.

De acuerdo a la clasificación de Cöpen ^[80], el clima de la zona plana de la cuenca del Lago de Valencia, donde se encuentra ubicado el embalse Suata, es tropical lluvioso con dos estaciones bien definidas: estación seca, de noviembre a abril, y estación lluviosa de mayo a octubre. Durante el período de muestreo las mayores precipitaciones en la zona de estudio se registraron en el mes de agosto, periodo en el cual las concentraciones de Pb, Ni y Cu se mostraron elevadas con respecto a los otros meses y presentaron los niveles más altos en la superficie del agua. Esto pudiera explicarse por los procesos de erosión provocados por las lluvias que arrastran sedimentos y partículas contaminadas con metales al agua. El aumento de la concentración de nitritos, fosfatos y amonio, así como del pH a partir del mes de julio, también fue observado y adjudicado a las mismas causas ^[89].

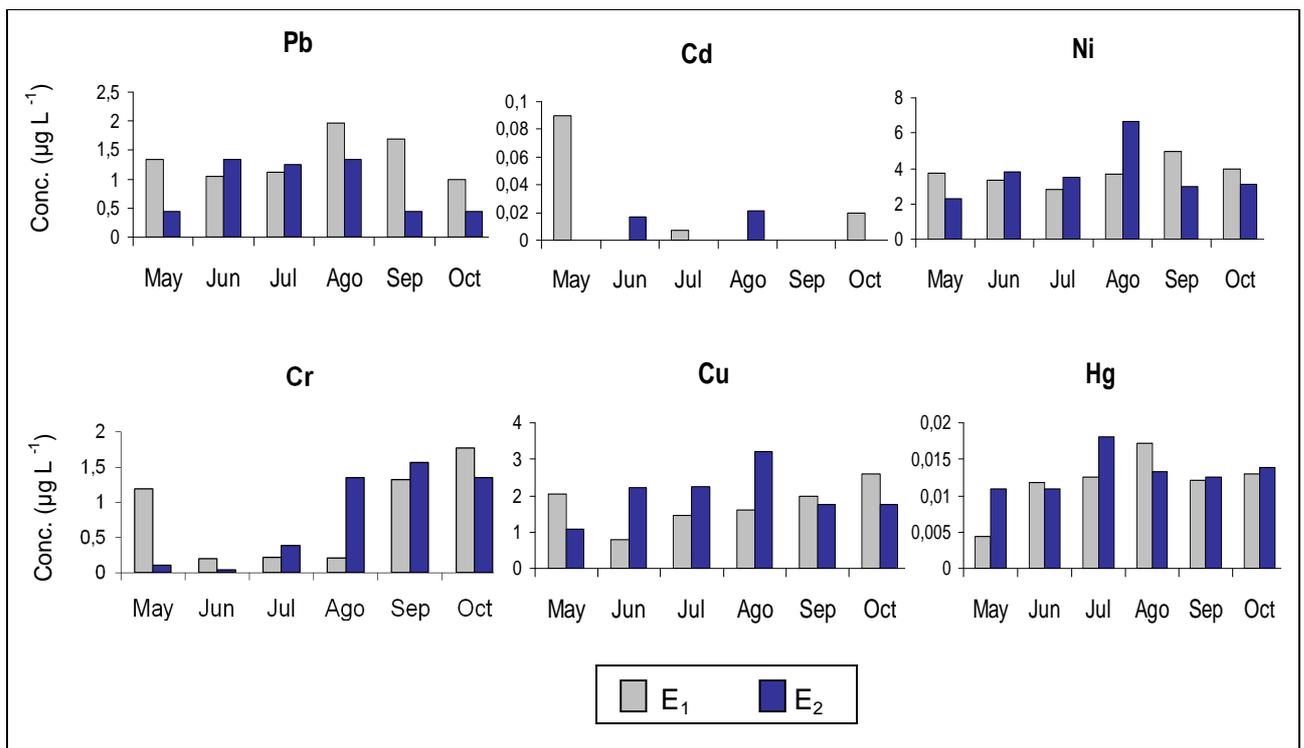


Figura 23. Concentraciones promedio de los elementos en las dos estaciones de recolección de las muestras, durante el periodo mayo – octubre 2008.

5.3.1 Comparación de la concentración de metales en las muestras de agua con valores máximos permitidos

Los intervalos de concentración obtenidos para los diferentes elementos en las aguas se muestran en la Tabla 31, donde también se muestran las concentraciones máximas permitidas por la EPA^[45] para aguas dulces, el contenido máximo de metales en aguas destinadas a usos agropecuarios reportado por el MARNR^[47] y la concentración máxima permitida en agua potable de acuerdo a la EPA^[90], los cuales se usaron como criterio para evaluar la calidad de las aguas del embalse Suata.

Tabla 31. Concentraciones* de Cd, Cu, Cr, Hg, Ni y Pb obtenidas en las muestras de aguas del Embalse Suata y valores máximos reportados

Elemento	Intervalo de Concentraciones obtenidas	Concentración máxima reportada para evaluar la calidad de aguas dulces*		Concentración máxima permitida en agua potable*
		MARNR ^[47]	EPA ^[45]	EPA ^[90]
Cd	< LD – 0,043	5	2	0,005
Cu	0,7 – 4,3	200	13	1,3
Cr	< LD – 2,25	50	16*	0,1
Hg	0,0034 – 0,0219	10	1	0,002
Ni	2,1 – 5,7	500	470	NR
Pb	< LD – 2,4	50	65	0,015

* Concentraciones expresadas como $\mu\text{g L}^{-1}$

Como se muestra en la Tabla 31, el Ni presentó la mayor concentración en aguas con valores entre 2,1 – 5,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, seguido del Cu que alcanzó un máximo de 4,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que el resto de los metales mostraron valores inferiores a 2,4 $\mu\text{g L}^{-1}$. El Cd fue el elemento que presentó la menor concentración en la mayoría de las muestras analizadas, estando en algunos casos debajo del límite de detección.

De acuerdo a estos resultados, la concentración de los metales analizados en todas las muestras, se encuentran por debajo de las concentraciones máximas permitidas en aguas de este tipo reportadas por la EPA ^[45] y por el MARNR ^[47] en Venezuela. Sin embargo, la concentración de todos los elementos sobrepasa los valores máximos permitidos para el contenido metálico en agua potable. En base a estos criterios, el agua del embalse Suata es apta para ser usada como agua de riego para la agricultura de la zona y fines recreativos, pero no es apta para ser empleada como agua potable para el consumo humano.

5.3.2. Estudio de correlaciones

Durante la recolección de las muestras de aguas, también fueron determinados los parámetros fisicoquímicos: temperatura, conductividad, oxígeno disuelto (OD), pH y transparencia, como se muestra en el Apéndice 9. A partir de estos datos y los resultados obtenidos del contenido metálico en cada muestra, se estudiaron las posibles correlaciones empleando como estadístico el coeficiente de Spearman, el cual es poco sensible a la influencia de datos anómalos. Los resultados numéricos obtenidos, para un 95% de confianza, se presentan en el Apéndice 10, e indican que existe una correlación significativa entre las variables que se muestran en la Figura 24.

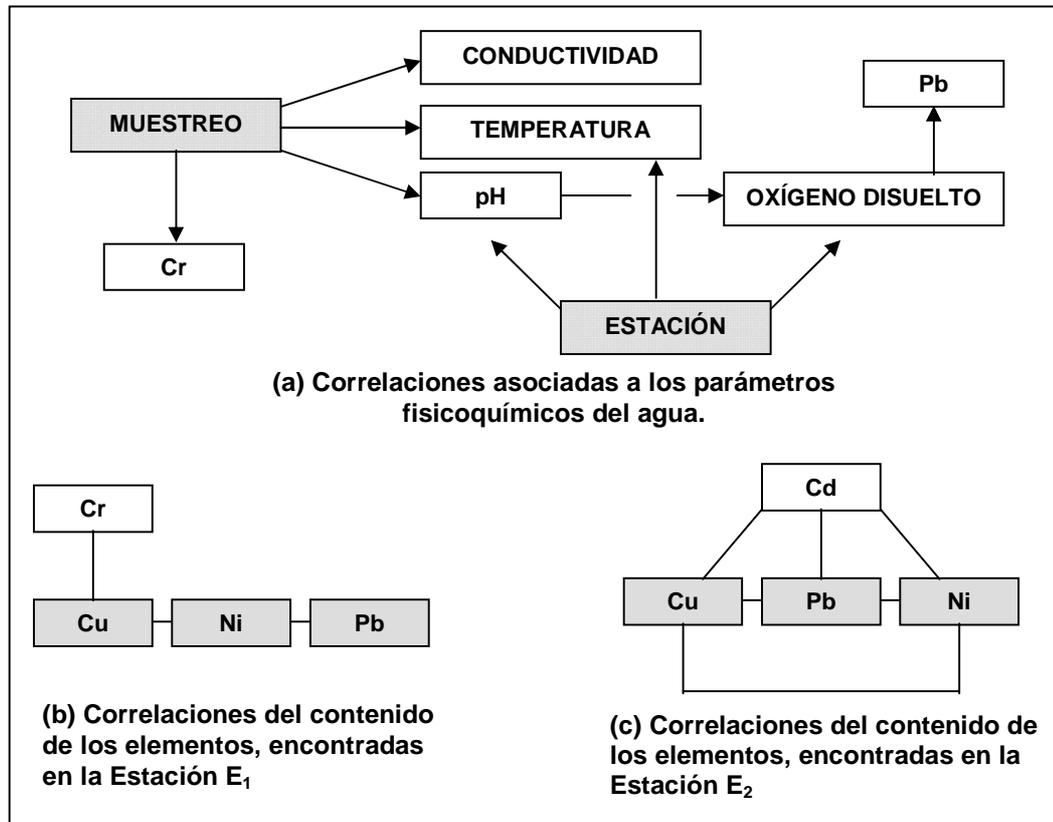


Figura 24. Correlaciones entre variables para las aguas según el coeficiente de Spearman

- **Correlaciones asociadas a los parámetros fisicoquímicos del agua**

De acuerdo al coeficiente de Spearman, se encontró una correlación significativa entre las variables fisicoquímicas del agua: pH, temperatura y conductividad, con el periodo de muestreo como se puede observar en la Figura 24(a). Esto resulta evidente, ya que el embalse es un sistema natural abierto, influenciado por las variaciones de los factores ambientales y climáticos, que modifican los parámetros fisicoquímicos del agua. En la Figura 25 se presentan las variaciones de estos parámetros: pH, conductividad, temperatura y oxígeno disuelto durante el periodo de muestreo (mayo – octubre de 2008) para cada punto de captación (E₁ y E₂) a diferentes profundidades.

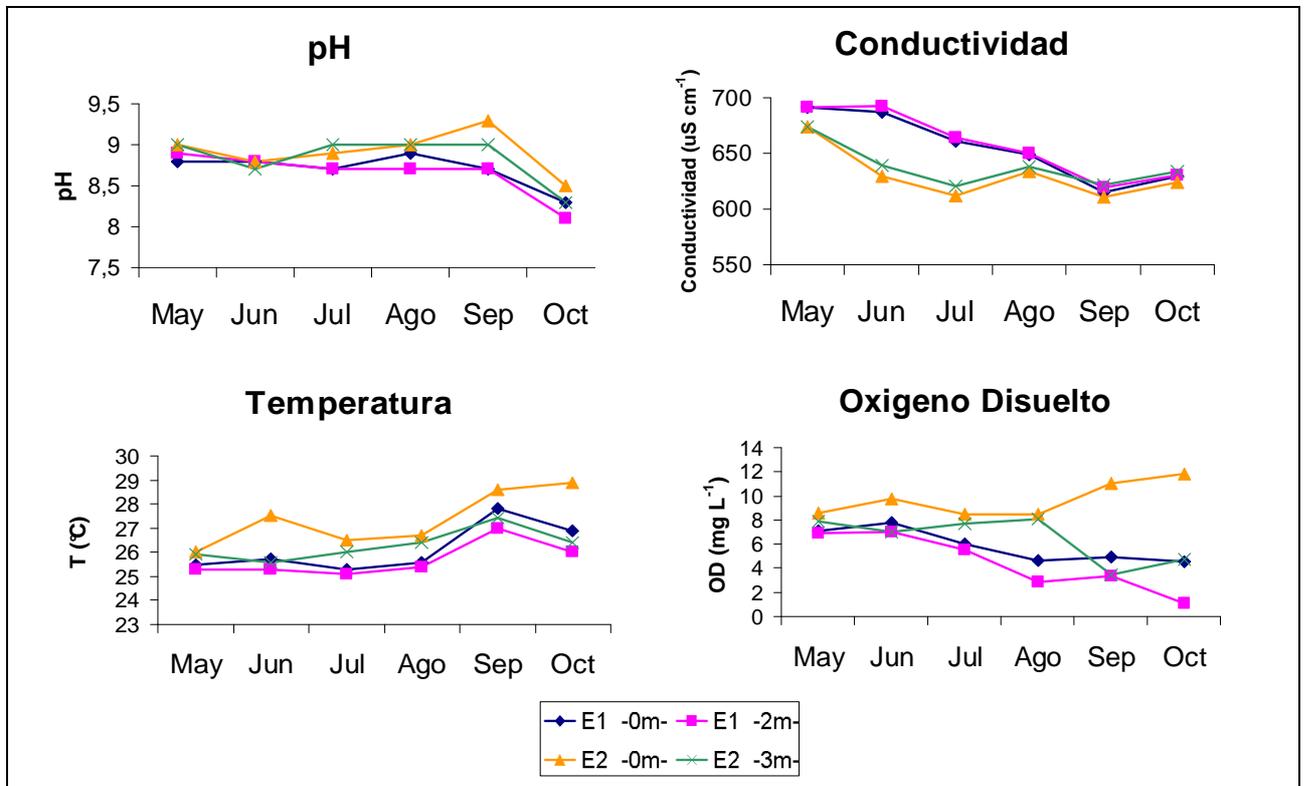


Figura 25. Variación de los parámetros fisicoquímicos del agua: pH, conductividad, temperatura y oxígeno disuelto, en el periodo Mayo – Octubre de 2008.

Debido a lo somero del sistema, se registraron pequeñas diferencias entre las temperaturas de superficie y fondo de cada localidad de estudio. De acuerdo a González (2009) ^[89], la estratificación térmica en este tipo de lagos no permanece por largos periodos de tiempo, pudiéndose clasificar como polimícticos. Este tipo de sistemas pueden mezclarse diariamente debido a la acción del viento y al enfriamiento del agua durante las horas nocturnas, aunque en las horas diurnas puede notarse una acumulación de calor en los estratos superficiales debido a la alta insolación recibida. Las mayores diferencias de temperatura entre la superficie y el fondo se notaron a finales del período de estudio (octubre), probablemente como consecuencia del

aumento del nivel del embalse por la entrada de agua fría de su tributario principal (río Aragua), el cual parece ingresar al sistema por los estratos profundos.

Los valores de conductividad pueden considerarse elevados, lo cual puede ser reflejo de elevadas concentraciones de iones en las aguas del embalse. En ambas localidades se puede notar la homogeneidad de la columna de agua en cada mes, registrándose los mayores valores, normalmente, cuando el embalse presentó sus niveles más bajos (efecto de concentración) y sus menores valores cuando el nivel de las aguas fue más alto (efecto de dilución). Las variaciones de conductividad en la columna de agua pudieran reflejar el ingreso de flujos de agua a diferentes niveles, probablemente provenientes por escorrentía luego de fuertes lluvias en los alrededores (cuenca) del embalse.

Con respecto al pH, tanto en E₁ como en E₂ pudo notarse que los valores fueron alcalinos y relativamente homogéneos y elevados durante todo el período de estudio, con promedios superiores a las 8 unidades en la columna de agua. En E₂, incluso, los valores llegaron a superar las 9 unidades en los meses de agosto y septiembre.

El oxígeno disuelto presentó cierta homogeneidad en la columna de agua durante los primeros meses del período de estudio. En los meses septiembre y octubre puede notarse que los estratos superficiales presentaron altas concentraciones de oxígeno, incluso con condiciones de sobresaturación, lo cual puede ser atribuido a la intensa actividad fotosintética del fitoplancton en esos estratos, especialmente en E₂. Debido al efecto de “autosombreo” del propio fitoplancton, y debido a la intensa actividad metabólica, posiblemente se generó una rápida disminución del oxígeno disuelto en los estratos profundos. Adicionalmente, la entrada de agua a través de los estratos profundos pudo haber contribuido con esta disminución de oxígeno detectada desde el inicio de la temporada de lluvias ^[89].

En la figura 24 (a) se mostró la correlación significativa obtenida entre el pH y el oxígeno disuelto del agua, de acuerdo al coeficiente de Spearman. Esta relación se puede explicar a través del proceso de fotosíntesis que llevan a cabo las plantas y algas acuáticas que se hallan en el embalse. Durante este proceso, aumenta el nivel de oxígeno disuelto en el agua, mientras se agota la concentración de CO_2 , aumentando los valores de pH. Este aumento del pH en función de la concentración de Oxígeno disuelto en el agua del embalse, se puede observar gráficamente en la Figura 26 (a).

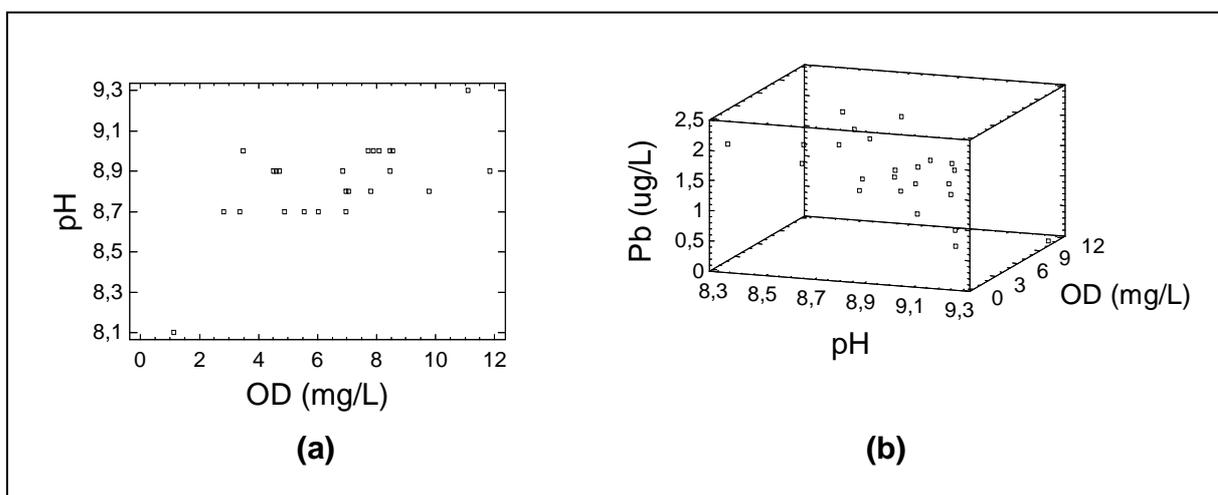


Figura 26. Correlaciones encontradas en el agua del embalse Suata durante el periodo mayo – octubre de 2008.

(a) Variación del pH con la concentración de Oxígeno disuelto (OD)

(b) Variación de la concentración de Pb con el pH y el contenido de Oxígeno disuelto.

Por otra parte, se observó una correlación significativa entre los niveles de Pb, oxígeno disuelto y el pH, como se puede apreciar en la Figura 26 (b). La concentración de Pb hallada en las muestras disminuyó con el pH y con el contenido de oxígeno disuelto en el agua. Esto se debe a que la mayoría de los metales pesados tienden a estar más disponibles en los cuerpos de agua cuando el pH disminuye, ya que su valor influye directamente en la solubilidad de los cationes.

En el medio acuático a un pH comprendido entre 7 y 9, el Pb se encuentra como ión divalente, Pb^{2+} , así como carbonato disuelto $PbCO_3$, pero si se producen aumentos de pH puede precipitar como $Pb(OH)_2$, disminuyendo su concentración en el agua ^[15].

Además, la biodisponibilidad del Pb tiende a incrementarse a medida que disminuye la concentración de oxígeno disuelto (OD) en el agua, tal como reportó Lloyd (1961) ^[23], quien examinó el efecto de variar la concentración de OD en la toxicidad de sales de Pb en agua. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en este estudio tal como se muestra en la Figura 24.

- **Correlaciones interelementales**

En la Figura 27 se muestra la correlación significativa entre el contenido de Pb, Ni y Cu en las muestras de aguas analizadas de las dos estaciones (E_1 y E_2), lo que pareciera indicar que estos elementos proceden de una fuente común. Adicionalmente en la estación E_1 se obtuvo la correlación del Cr con el Cu, y en la estación E_2 del Cd con estos tres elementos (Pb, Ni y Cu) como se muestra en la Figura 14.

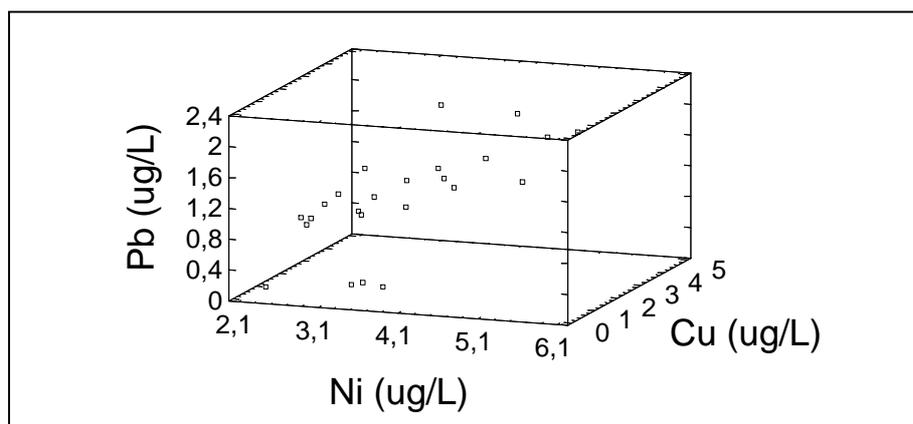


Figura 27. Correlación entre el contenido de Pb, Cu y Ni en las muestras de agua del embalse Suata

Teniendo en cuenta que el Ni aparece en los sedimentos, en concentraciones importantes en la primera fracción del procedimiento de extracción secuencial, su movilización a la columna de agua podría ser la fuente de origen de este elemento. Sin embargo, en esta fracción del sedimento no se observaron concentraciones biodisponibles de Pb y Cu, por lo que más probable es que provengan en conjunto con el agua de escorrentía, aumentando su concentración con el periodo de lluvias, tal como se discutió anteriormente.

5.3.3. Estado ambiental de las aguas del embalse Suata

Los valores de pH cercanos a 9 y la disminución de oxígeno disuelto en el agua del embalse Suata, evidencian el fenómeno de eutrofización que se lleva a cabo en este estuario, tal como se muestra en la Figura 28. Este fenómeno se presenta debido al aporte masivo de nutrientes inorgánicos por fertilizantes de origen industrial o extractivo y por excrementos de animales, a causa de la producción masiva de aves y cerdos que se lleva a cabo en los alrededores del embalse. Estas fuentes aportan nitrógeno, en forma de nitrato y amonio, y fósforo, como fosfato, a la vez que cationes como potasio (K^+) magnesio (Mg^{++}), etc.

El resultado de este aporte es un aumento de la producción primaria (fotosíntesis) con proliferación de algas unicelulares, a menudo algas verdes, que provocan un enturbiamiento que impide que la luz penetre hasta el fondo del ecosistema. Como consecuencia en el fondo se hace imposible la fotosíntesis, productora de oxígeno libre, a la vez que aumenta la actividad metabólica consumidora de oxígeno de los descomponedores, que empiezan a recibir los excedentes de materia orgánica producidos cerca de la superficie. De esta manera en el fondo se agota pronto el oxígeno por la actividad aerobia y el ambiente se vuelve pronto anóxico. La radical alteración del ambiente que suponen estos cambios, hace inviable la existencia de la mayoría de las especies que previamente formaban el ecosistema ^[12].

Estos factores, aunados a las concentraciones elevadas de amonio que se encontraron en las aguas del embalse, generaron un ambiente tóxico para los peces, lo que explicaría la ausencia de estas especies en los últimos 3 meses del muestreo ^[89].

Por otra parte, aunque se encontró que los sedimentos presentan un riesgo de bajo a medio para los elementos Cd, Cu y Cr, estos elementos se mostraron en bajas concentraciones en las aguas. Cabe acotar, que la concentración de Zn no se determinó en las muestras de aguas, porque no se contó con el instrumental apropiado al momento del análisis. Sin embargo, las concentraciones de los otros elementos resultaron ser bastante bajas, indicando que de acuerdo a las condiciones fisicoquímicas del agua como pH, oxígeno disuelto y potencial redox, no se favorece la desorción de los metales del sedimento y su paso al cuerpo de agua.

En este sentido, diversos autores ^[14,16,18] han encontrado que la concentración de Cd en sedimentos es al menos, el doble que en la superficie del agua. Esto se debe a que gran parte del Cd que entra en la superficie acuática de efluentes industriales se absorbe rápidamente a las partículas de materia y se aposenta en sedimentos. Según estos autores, en los sedimentos, bajo condiciones anaeróbicas y en presencia de sulfuros, se puede formar CdS bastante insoluble. Sólo cuando se remueven grandes cantidades de sedimentos el CdS se puede transformar y liberar Cd al contacto con el ambiente aeróbico.



Figura 28. Fenómeno de eutrofización que se lleva a cabo en el embalse Suata.

5.4. Determinación del contenido metálico en músculo e hígado de peces del Embalse Suata.

Durante el semestre de muestreo solo se capturaron 4 muestras de peces, (entre los meses mayo – julio) debido al déficit de estas especies en el embalse, posiblemente por migración a lugares menos tóxicos. Las especies recolectadas resultaron ser de la familia de Guabinas (*Hoplias malabaricus*). El contenido de Cd, Cu, Cr, Hg, Ni y Pb fue determinado en las muestras de músculo e hígado de los peces empleando las técnicas ETAAS y CV-AFS. Las concentraciones obtenidas se muestran en el Apéndice 11.

5.4.1. Comparación con los valores máximos permitidos en Venezuela para productos de la pesca

En la Tabla 32 se muestra el intervalo de concentraciones obtenido para los metales en las muestras de músculo e hígado de peces del embalse Suata, y los valores máximos permitidos establecidos por las normas COVENIN 1087(1998)^[49] y 1766(1995)^[50], las cuales corresponden a músculo de sardinas y atún en conserva, respectivamente.

Tabla 32. Intervalo de concentraciones* de los metales en músculo e hígado de peces del Embalse Suata y valores reportados en las normas COVENIN^[49,50].

Elemento	Intervalo de concentraciones obtenidas		Concentración máxima permitida en productos de la pesca	
	Músculo	Hígado	Norma COVENIN 1087 ^[49]	Norma COVENIN 1766 ^[50]
Cd	0,0025 -0,0050	0,05 – 0,13	0,5	0,1
Cu	0,69 - 1,39	2 – 17	10	10
Cr	0,13 – 3,0	0,11 – 0,19	NR	NR
Hg	0,007 -0,029	0,011 – 0,085	0,1	0,5
Ni	0,06 -0,2	0,11 – 0,22	NR	NR
Pb	< LD	0,18 – 0,40	2	2

* Las concentraciones se expresan como mg Kg⁻¹

No se obtuvo información sobre la concentración típica de Cu en músculo de peces. Sin embargo, los valores de concentración obtenidos en las muestras recolectadas en el Embalse Suata, son menores que los reportados por Guzmán y col. (1993) ^[29] en tejido de Coporo y Caribes colectados en Laguna Grande, Edo. Monagas, donde encontraron valores entre 1,7 – 4,0 mg Kg⁻¹.

Tal como se muestra en la Tabla 32, la concentración encontrada de todos los elementos estudiados en músculo está por debajo de los valores máximos permitidos por las Normas COVENIN ^[49,50], por lo que el consumo de peces del Embalse Suata no representa riesgos de salud pública, por lo menos en lo que a contaminación por los metales analizados se refiere.

El contenido metálico hallado en el hígado tiene su máximo interés a la hora de biomonitorizar el medio acuático. Analizar los niveles, bajo el punto de vista de salud humana, no tiene mucha utilidad porque hígado de estas especies no suele ser empleado como insumo alimentario.

Las concentraciones de los elementos metálicos hallados en el hígado, basándose en las medianas obtenidas, disminuyen en el siguiente orden: Cu > Pb = Ni > Cr > Cd > Hg. Este patrón de acumulación ha sido observado por otros autores que estudiaron la acumulación de metales pesados en peces de agua dulce en diferentes países ^[1,13,14,21]. El Cu fue el elemento que presentó la mayor concentración, resultado esperado, ya que es un elemento esencial para los peces y se encuentra asociado a una variedad de funciones biológicas ^[1].

Al comparar los niveles de acumulación hallados en el hígado de los peces con las concentraciones de estos elementos en el agua, se observó una tendencia similar. En el agua, las concentraciones halladas siguieron el siguiente orden: Ni > Cu = Pb > Cr > Cd > Hg. Donde los elementos Ni, Cu y Pb, tanto en agua como hígado de peces,

ocupan los niveles más altos de concentración, mientras que Cr, Cd y Hg presentan las menores concentraciones. Esto concuerda con lo esperado, ya que el agua es el medio natural de donde los peces absorben los metales pesados.

Por otra parte, las concentraciones de los elementos halladas en el hígado fueron superiores a los valores encontrados en músculo de los peces, a excepción del Cr que presentó mayor acumulación en músculo, tal como se muestra en la Figura 29. Las diferencias entre ambos tejidos se relacionan con la capacidad de cada uno de inducir la síntesis de proteínas que fijen los metales, por esta razón las mayores concentraciones se encuentran en el hígado donde hay una gran cantidad de estas proteínas ^[10].

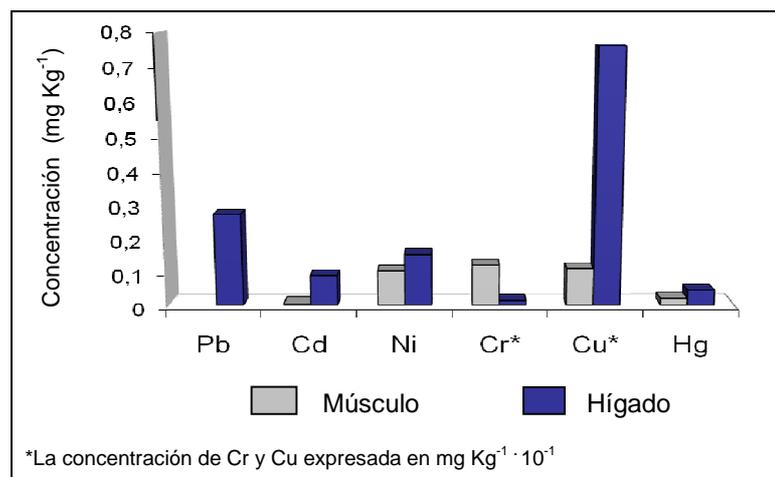


Figura 29. Concentraciones promedio de los elementos en las muestras de tejido e hígado de peces del Embalse Suata.

5.4.2. Estudio de correlaciones

A partir de los resultados obtenidos del contenido metálico en el músculo de los peces y los datos biométricos de cada especie, se estudiaron las posibles correlaciones empleando como estadístico el coeficiente de Spearman, el cual indicó que hay

correlación significativa entre el contenido de Cd y la Talla del pez, así como también entre el contenido de Hg y Cr en musculo.

En la Figura 30(a) se puede observar gráficamente el aumento de la concentración de Cd con la talla del pez, que evidencia el proceso de bioacumulación que tiene lugar en estas especies, las cuales tienen la capacidad de absorber del medio metales pesados y almacenarlos en el interior de sus propios tejidos sin eliminarlos mediante procesos metabólicos. Esta tendencia coincide con los resultados reportados por Tariq y col. (1996) ^[41], quienes encontraron relación positiva entre el contenido de Cd y la talla del pez para distintas especies capturadas en el río Indus – Paquistán. Asimismo, se observó correlación entre los niveles de Hg y Cr hallados en el músculo de los peces, como se puede observar en la Figura 30 (b).

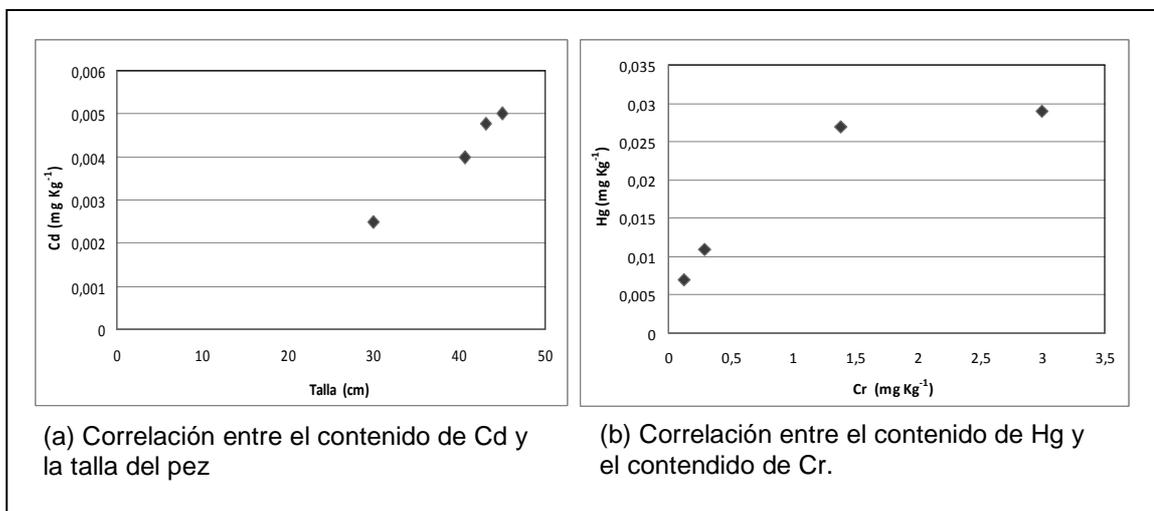


Figura 30. Correlaciones encontradas en músculo de peces.

En el caso de las muestras de hígado no se encontraron correlaciones significativas. Debe destacarse que el número de muestras fue escaso y esto limita la obtención de resultados.

5.5. Variación de los niveles de metales pesados en sedimentos, aguas y peces del embalse Suata durante el año de muestreo (noviembre 2007 – octubre 2008)

Para estudiar la variación del contenido metálico en sedimentos, aguas y peces durante el periodo completo de muestreo (noviembre 2007 – octubre 2008), se incluyeron los resultados obtenidos por Gonzalez Y. (2008) ^[77] y Aru R. (2008) ^[83], quienes analizaron sedimentos, y aguas y peces del embalse Suata, respectivamente, durante el primer semestre del muestreo (noviembre 2007 – abril 2008), época considerada como el periodo de sequía para la zona de estudio.

5.5.1. Análisis de sedimentos

En la Figura 31 se presenta la variación temporal del contenido de metales pesados en los sedimentos del embalse Suata, para la estación E₂ de muestreo durante el periodo de sequía (noviembre 2007 – abril 2008) y para las estaciones E₁ y E₂ durante el periodo de lluvias (mayo – octubre 2008). Además se presenta la concentración media anual de los elementos en los sedimentos del embalse.

En general, se observaron pocas variaciones de la concentración de los elementos con las temporadas del año en relación a la media anual, excepto para el Pb cuya concentración entre los meses noviembre 2007 – febrero 2008 fue muy baja. Los elementos Cr, Cu y Co presentaron sus niveles más elevados en el mes de marzo. Además, cabe destacar que los niveles de Pb y Zn aunque no presentaron mayores variaciones temporales, mostraron diferencias importantes de concentración con respecto a las estaciones de muestreo, observándose las mayores concentraciones en la E₁.

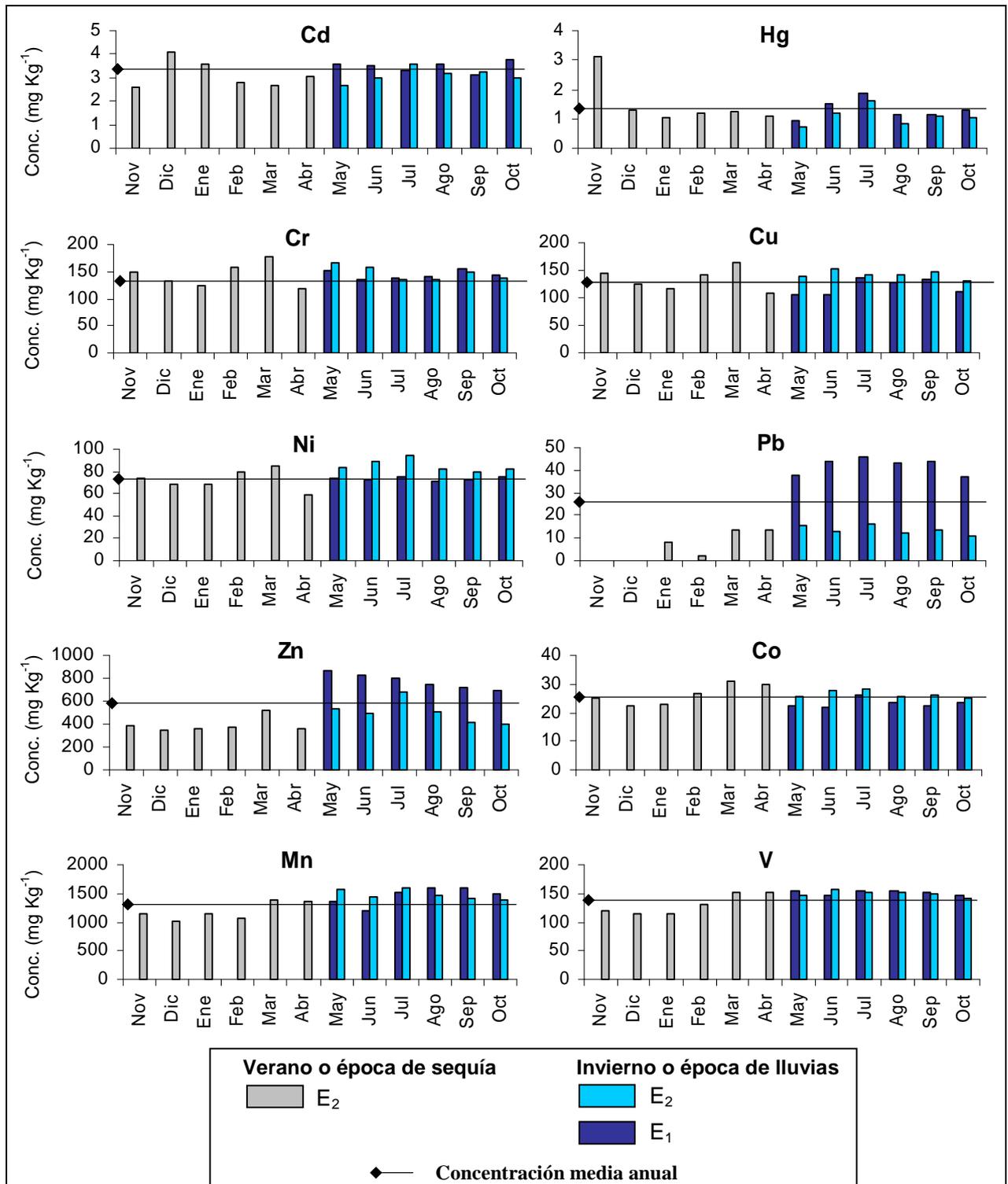


Figura 31. Variación temporal del contenido de metales pesados en los sedimentos del embalse Suata, durante los periodos de sequía (noviembre 2007 – abril 2008) y de lluvias (mayo – octubre 2008).

En la Tabla 33 se presenta la concentración media anual de los elementos minoritarios en los sedimentos, junto a niveles base internacionales y los valores de dos índices de contaminación: el factor de enriquecimiento normalizado con titanio (FE_{Ti}) y el índice de geoacumulación (I_{geo}). De estos resultados, se puede observar que los sedimentos presentan valores que sobrepasan los niveles base o de referencia establecidos para los elementos Cr, Cu, Ni, Zn, Co, Mn y V, mientras el Cd, Pb y Hg se encuentran elevados con respecto a algunas líneas base. Por otra parte, los índices de contaminación revelan que los sedimentos presentan un enriquecimiento moderado de los elementos Cd, Cu y Zn de acuerdo al FE_{Ti} y una contaminación que va de moderada a fuerte de acuerdo al I_{geo} . Estos resultados no varían durante el año de muestreo.

Tabla 33. Concentración media anual de los elementos minoritarios en los sedimentos, niveles base internacionales y valores de FE_{Ti} y de I_{geo} .

Elemento	Concentración media anual*	Niveles bases internacionales			Índices de contaminación	
		Turekian ^[51]	SQirTs ^[52]	EPA ^[32]	FE_{Ti}	I_{geo}
Hg	120 ± 6	400	4 – 51		0,11	-2,32
Cd	3,2 ± 0,4	0,3	0,3	<6	4,17	2,83
Cr	143 ± 12	90	7 – 13	<25	0,62	0,08
Cu	132 ± 11	45	10 - 25	<25	1,15	0,97
Ni	78 ± 6	68	9,9	<20	0,45	-0,39
Pb	27 ± 9	20	4 – 17	<40	0,53	-0,15
Zn	595 ± 143	95	7 – 38	<300	2,45	2,06
Co	25 ± 2	19	10		0,52	-0,19
Mn	1382 ± 199	850	400		0,64	0,12
V	151 ± 16	130	50		0,46	-0,37

* Concentración expresada como $mg\ Kg^{-1}$, excepto para el Hg que se expresa como $ug\ Kg^{-1}$

De acuerdo al código de evaluación de riesgos, RAC ^[64], basado en el porcentaje del metal hallado en la primera fracción de la extracción secuencial, los sedimentos representan un riesgo muy alto de Zn, por encontrarse un gran porcentaje de este elemento en forma de carbonatos o intercambiables, mientras los elementos Cd y Cu representan un bajo riesgo de acuerdo a este criterio.

5.5.2. Análisis de aguas

En la Figura 32 se presenta la variación temporal del contenido de Cd, Pb, Cd, Cr, Cu y Hg en las aguas del embalse Suata, durante el periodo de sequía (noviembre 2007 – abril 2008) y durante el periodo de lluvias (mayo – octubre 2008). Además se presenta la concentración media anual de los elementos en las aguas del embalse.

Durante el periodo de lluvias (mayo – octubre 2008) los elementos Cr, Cu, Ni y Cd mostraron concentraciones elevadas con respecto a la media anual. Por otra parte, El Hg presentó sus concentraciones más altas en el periodo de sequía (noviembre 2007 – abril 2008), mientras que el contenido de Pb presentó pocas variaciones.

En España, diversos autores han observado que, en general, en las aguas los metales Cd, Ni y Cu se muestran en mínimas concentraciones en mayo y máximas en invierno, por lo que se deduce que las precipitaciones son una de las variables que afectan en mayor grado a la concentración de metales pesados solubles ^[16, 17].

Durante las lluvias los metales presentes en los terrenos alcanzan los cursos de agua no solo directamente al ser lixiviados por la escorrentía superficial, sino también indirectamente al infiltrarse desde acuíferos previamente contaminados, lo que aumenta potencialmente las concentraciones de estos elementos ^[2,4,88].

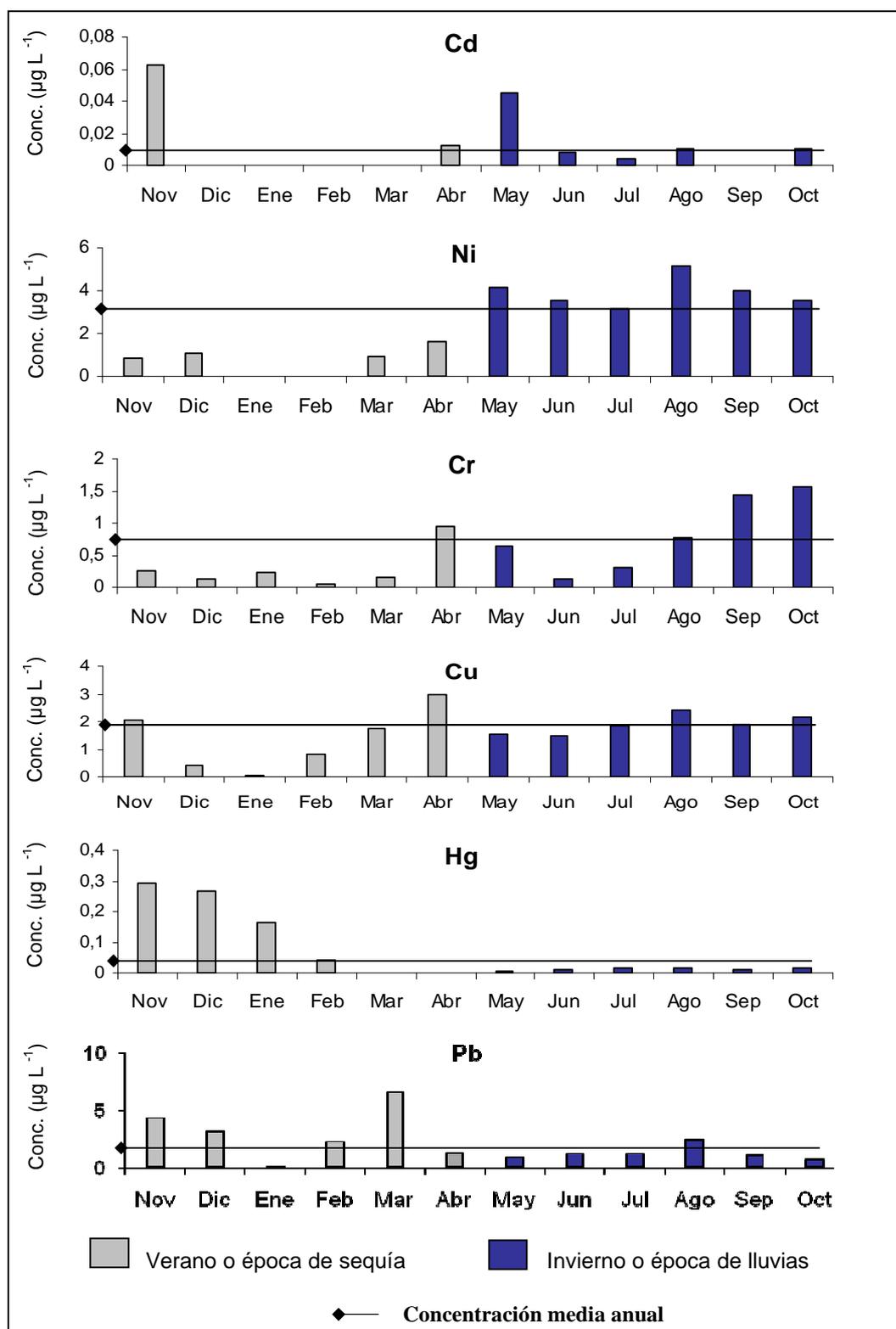


Figura 32. Variación temporal del contenido de metales pesados en aguas del embalse Suata, durante los periodos de sequía (noviembre 2007 – abril 2008) y de lluvias (mayo – octubre 2008).

Por otra parte, la disminución de la concentración total de Hg en el agua durante el muestreo, no parece estar influenciada por las variaciones climáticas, sino que se muestra dependiente del pH, disminuyendo con el mismo.

En el medio acuático, de todas las especies del mercurio, la que predomina es el ión Hg^{2+} , muy soluble, el cual puede ser bioacumulado directamente por los peces, o seguir un proceso de biotransformación, realizado por microorganismos acuáticos, dando lugar a dos especies orgánicas: el dimetilmercurio volátil, que se recicla a la atmósfera y el metilmercurio, que se bioacumula en los peces, y por tanto es incorporado a las cadenas tróficas^[83]. El pH es el factor que determina la especie de Hg que predomina una vez que el Hg^{2+} es biotransformado. A valores básicos de pH, como en el caso de embalse Suata, el dimetilmercurio es la especie mayoritaria, pero como se volatiliza, la concentración de Hg total disminuye.

En la Tabla 34 se presenta la concentración media anual de los elementos en las aguas, junto a las concentraciones máximas permitidas por la EPA^[45] para aguas dulces y el contenido máximo de metales en aguas destinadas a usos agropecuarios reportado por el MARNR^[47], los cuales se usaron como criterio para evaluar la calidad de las aguas del embalse Suata. De estos resultados, se puede observar que la concentración de los metales analizados en todas las muestras, se encuentran por debajo de las concentraciones máximas permitidas en aguas de este tipo. En base a estos criterios, el agua del embalse Suata es apta para ser usada como agua de riego para la agricultura de la zona y para fines recreativos

Tabla 34. Concentración media anual de los elementos estudiados en las muestras de aguas del Embalse Suata y valores máximos reportados

Elemento	Concentración media anual	Concentración máxima reportada para evaluar la calidad de aguas dulces*	
		MARNR ^[47]	EPA ^[45]
Cd	0,01 ± 0,03	5	2
Cu	1,9 ± 0,8	200	13
Cr	0,8 ± 0,6	50	16*
Hg	0.012 ± 0,005	10	1
Ni	3 ± 2	500	470
Pb	1,3 ± 0,9	50	65

* Concentraciones expresadas como $\mu\text{g L}^{-1}$

5.5.3. Análisis de peces

En los peces, se encontró que las concentraciones de los metales estudiados no presentan ninguna relación con las variaciones climáticas durante el muestreo. Sin embargo, se encontró correlación significativa entre la concentración de Hg y Cd en hígado con la talla del pez (Figura 33). Esto evidencia el proceso de bioacumulación que tiene lugar en estas especies, las cuales tienen la capacidad de absorber del medio metales pesados y almacenarlos en el interior de sus propios tejidos sin eliminarlos mediante procesos metabólicos^[41].

Por otra parte, tal como se muestra en la Tabla 35, la concentración encontrada de todos los elementos estudiados en músculo está por debajo de los valores máximos permitidos por las Normas COVENIN^[49,50], por lo que el consumo de peces del Embalse Suata no representa riesgos de salud pública, por lo menos en lo que a contaminación por los metales pesados analizados se refiere.

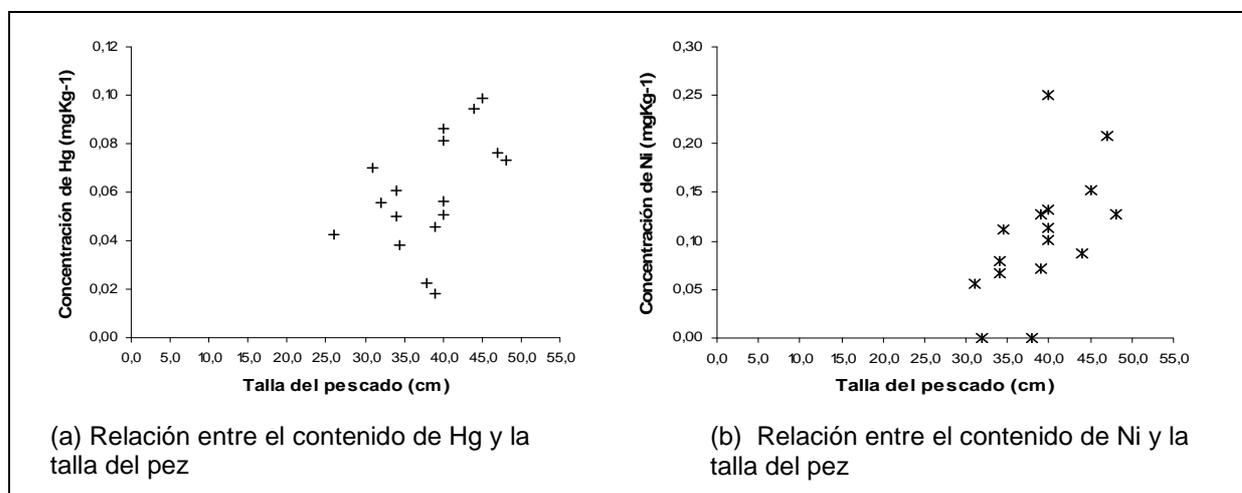


Figura 33. Relación del contenido de Hg y Ni con la talla del pez

Tabla 35. Concentración media anual de los metales en músculo e hígado de peces del Embalse Suata y valores reportados en las normas COVENIN ^[49,50].

Elemento	Concentración media anual		Concentración máxima permitida en productos de la pesca	
	Músculo	Hígado	Norma COVENIN 1087 ^[49]	Norma COVENIN 1766 ^[50]
Cd	0,003 ± 0,004	0,091 ± 0,005	0,5	0,1
Cu	0,7 ± 0,1	38 ± 11	10	10
Cr	0,12 ± 0,06	0,06 ± 0,03	NR	NR
Hg	0,04 ± 0,03	0,06 ± 0,02	0,1	0,5
Ni	0,06 ± 0,05	0,11 ± 0,06	NR	NR
Pb	< LD ± 0,1	0,2 ± 0,1	2	2

* Las concentraciones se expresan como mg Kg⁻¹

VI. CONCLUSIONES

- Los sedimentos de fondo del embalse Suata corresponden a la clasificación de limos y arcillas, presentando un tamaño de grano inferior a 63 μm .
- De acuerdo al contenido total de elementos en los sedimentos, el embalse Suata presenta heterogeneidad en ambas estaciones de recolección, excepto para los elementos Hg, Cr, Mn, V y Si.
- El contenido de carbono orgánico hallado en los sedimentos de cada estación presentó diferencias significativas. En la Estación E₂ se encontraron las concentraciones más altas de C_{OT}, lo cual se puede asociar al aporte masivo de nutrientes inorgánicos por fertilizantes de origen industrial o extractivo y por excrementos de animales, a causa de la producción masiva de aves y cerdos que se lleva a cabo en los alrededores.
- La concentración total de los elementos mayoritarios y minoritarios obtenida en las muestras de sedimentos, mostró pequeñas variaciones en función del periodo de muestreo.
- Todas las muestras de sedimento analizadas, presentaron concentraciones totales de los elementos por encima de las señaladas como valores base o de referencia, a excepción del Hg que se encontró por debajo de los valores reportados por Turekian^[51], y del Cd con valores inferiores a los reportados por la EPA^[32].
- Los Factores de Enriquecimiento (FE) obtenidos mediante la normalización con titanio indican que la presencia de los elementos Cd y Zn en los sedimentos recolectados del embalse Suata, proviene de fuentes antrópicas.

- Los índices de geoacumulación (I_{geo}) indicaron que los sedimentos del embalse Suata se encuentran en el grado de: moderado a fuertemente contaminados con Cd y Zn, y de no contaminados a moderadamente contaminados con Cr, Cu y Mn.

- De acuerdo a los porcentajes promedio de los elementos extraídos en la primera fracción se observó que la movilidad y por ende, la disponibilidad de los elementos en los sedimentos del embalse Suata, siguieron el siguiente orden para cada estación:

Estación E₁ : Mn (59%) ≥ Zn (58%) > Ni (17%) > Co (15%) > Cd (13%) > Cr (11%) > Cu (2%)

Estación E₂ : Mn (52%) > Zn (47%) > Co (16%) > Ni (14%) > Cr (10%) > Cd (5%) > Cu (2%)

- De acuerdo al Código de Evaluación de Riesgo (RAC) ^[64] los sedimentos de la estación E₁ representan: riesgo muy alto de Zn y Mn, mediano riesgo de Co, Ni, Cd y Cr y bajo riesgo en Cu. Por otra parte, los sedimentos de la estación E₂ representan: riesgo muy alto de Mn, riesgo alto de Zn, mediano riesgo de Co y Ni y bajo riesgo en Cd, Cr y Cu, no habiendo riesgo (<1) de disponibilidad de los otros elementos para el cuerpo de agua.

- El riesgo que representa la presencia de estos elementos en los sedimentos para el cuerpo de agua, solo es cierta bajo condiciones fisicoquímicas que favorezcan el intercambio.

- La concentración de los metales analizados (Cd, Cu, Cr, Hg, Ni y Pb) en todas las muestras de agua, se encontraron por debajo de las concentraciones máximas permitidas en aguas de este tipo reportadas por la EPA ^[45] y por el MARNR ^[47]. Sin embargo, la concentración de todos los elementos sobrepasa los valores máximos permitidos por la EPA ^[90] para el contenido metálico en agua potable. En base a estos criterios, el agua del embalse Suata es apta para ser usada como agua de riego para la

agricultura de la zona y fines recreativos, pero no es apta para ser empleada como agua potable para el consumo humano.

- Las muestras de aguas presentaron variaciones temporales, encontrándose que durante el periodo de lluvias (mayo – octubre 2008) los elementos Cr, Cu, Ni y Cd mostraron concentraciones elevadas con respecto a la media anual.

- No se encontró correlación entre la concentración de los metales en los sedimentos y en las aguas, ya que bajo las condiciones fisicoquímicas que se encuentran en el embalse, los metales permanecen inmovilizados en los sedimentos, por lo que las variaciones estacionales se deben al aporte por escorrentías en los alrededores del embalse.

- El consumo de peces provenientes del Embalse Suata, específicamente la especie analizada (*Hoplias malabaricus*), no presenta riesgo de salud pública, en relación a las concentraciones de los elementos Cd, Cu, Cr, Hg, Ni y Pb, las cuales se encontraron por debajo de las reportadas por las normas COVENIN 1087(1998)^[49] y 1766(1995)^[50].

- Las concentraciones de los elementos halladas en el hígado fueron superiores a los valores encontrados en músculo de los peces, a excepción del Cr que presentó mayor acumulación en músculo.

- Las concentraciones de los metales estudiados en los peces no presentaron relación con las variaciones climáticas durante el muestreo. Sin embargo, se encontró correlación significativa entre la concentración de Hg y Cd en hígado con la talla del pez, evidenciando el proceso de bioacumulación que tiene lugar en estas especies,

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Anadon, A; Muñoz, M; Ortiz, J. (1984). "**Acumulación tisular de Zinc, Plomo, Cobre, Hierro y Cromo en Truchas de Río, Salmo trutta fario. Acción ecotoxicológica**". An. INIA/Ser. Ganadera nº19.
- [2] Forstner, U. (1981). "**Metal pollution assessment from sediment analysis**" En: Metal Pollution in the Aquatic Environment. Forstner & Wittmann (Eds.), Springer-Verlag Berlin, Chapt D, 110-196.
- [3] Tessier, A., Campbell, P., Bisson, M., (1982). "**Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationship with grain size: implication for geochemical exploration**". Journal Geochemical Exploration 6, 77-104.
- [4] Singh A.K., Hasnain S.I., Banerjee D.K., (1999), "**Grain size and geochemical partitioning of the heavy metals in sediments of the Damodar River a tributary of the lower Ganga, India**", *Environmental Geology*, 39(1), 90-98.
- [5] Biksham G., Subramanian V., Griken R., (1991), "**Heavy metals distribution in the Godavari river basin**", *Environmental Geology Water Science*, 17, 117-126.
- [6] Cornelis K. y Cornelius S., (1997) **Manual de Mineralogía**, Cuarta Edición, Editorial Reverté, España.
- [7] Deacon, JR; Driver, NE. (1999). "**Distribution of trace elements in streambed Sediment associated with mining activities in the upper Colorado River Basin**", Colorado, USA, 1995-96. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 37: 7-18.

- [8] Martincic D., Kwokal K., Branica M., (1990), "**Distribution de zinc, lead, cadmium, and copper between different size fractions of sediments I. The Limski Kanal (north Adriatic sea)**", *The Science of the Total Environment*, 95, 217-225.
- [9] Janez Scarcan Radmita Milacic y Milena Horvat, (2000), "**Comparison of various digestion and extraction procedures in analysis of heavy metals in sediments**", *Air and Soil pollution*, 118, 87-99.
- [10] Hadson P. V., (1998), "**The effects of metal metabolism uptake, disposition and toxicity in fish**". *Aquatic Toxicology.*, 11, 3-18.
- [11] Holcombe G. W., Benoit D. A., Leonard E. N., Mckim J. M., (1976), "**Longterm effects of lead exposure on three generations of brook trout, *Salvelinus fontinalis* J. fish**", *Res. Board. Can.*, 33, 1731-1741.
- [12] Kalay M., Canli M., (1990), "**Heavy metal concentrations in fish tissue from the northeast Mediterranean Sea**", *Bull Environ. Contamination Toxicology.*, 63, 673-681.
- [13] Hamza-Chaffai, A; Roméo, M; El Abed, A. (1996). "**Heavy metals in different fishes from the Middle Eastern Coast of Tunisia**". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 56: 766-773.
- [14] Amundsen, PA; Staldvik, FJ; Ludin, AA; Kashulin, NA; Popova, OA; Reshetniko. (1997). "**Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia**". *The Science of the Total Environment* 201: 211-224.

- [15] Sánchez, M., (2003) "**Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles de fondo y de referencia**" Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, España.
- [16] García, J. (2002) "**Estado actual de la contaminación por metales pesados y pesticidas organoclorados en el Parque Natural de Monfragüe**" Trabajo Especial de Grado, Universidad de Extremadura, España.
- [17] González M^aJ; Fernández, M^aC; Rico, M^aC; Hernández, LM; Baluja, G. (1983). "**Contaminación metálica del río Guadimamar y su zona de influencia en el Parque de Doñana**". V Congreso Nacional de Química Orgánica de Tenerife, España.
- [18] Besser, JM; Allert, AL; Hardesty, DK; May, TW; Leib, KJ. (1999). "**Seasonal variation of metal Toxicity In streams affected by acid mine drainage**". 20th Annual Meeting Soc. Environ. Tox. And Chem. Nov: 14-18. Philadelphia P.A.
- [19] Hall, LW; Sott, MC; Killen, WD. (1998). "**Ecological risk assessment of copper and cadmium in surface waters of Chesapeake Bay Watershed**", Environmental Toxicology and Chemistry, vol 17, nº 6, pp. 1172-1189.
- [20] Playle, R., Dixon, G. y Burnison, K. (1993). "**Copper and Cadmium binding to fish gills: modification by dissolved organic carbon and synthetic ligands**". Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 50.
- [21] Livonen, P; Piepponen, S; Verta, M. (1992). "**Factors affecting trace-metal bioaccumulation in Finnish headwater lakes**". *Environmental Pollution* 78: 87-95.

- [22] Lemus, MJ; Chung, KS. (1999). **"Effect of temperature on Copper toxicity, accumulation and purification in tropical fish juveniles *Petenia Karussii* (Pisces:Cichilidae) "**. *Caribbean Journal of Science*, vol 35, n° 1-2: 64-69.
- [23] Lloyd, R. (1961). **"Effect of dissolved oxygen concentration on the toxicity of several poisons to rainbow trout (*Salmo gairdneri* Richardson)"**. *J. Exp. Biol.*, 38: 447-455.
- [24] Kiekens, L. (1984). Behaviour of heavy metals in soils **"Utilisation of sewage sludge of land: Rates of application and long-term effects of metals"**. Eds S. Berglung, R.D. Davis y P.L´ Hermite, D. Reidel Publis. Co. Dordercht, pp 126-134.
- [25] Pardo, R; Barrado, E; Arranz, A; Pérez, JM; Vega, M. (1989). **"Levels and speciation of heavy metals in waters of valladolid"**. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 37, pp 117-123.
- [26] Manny, BA; Nichols, SJ; Schloesser, DW. (1991). **"Heavy metals in aquatic macrophytes drifting in a large river"**. *Hydrobiologia* 219: 333-344.
- [27] **"Standard Methods for the examination of water and wastewater"**, (1995), 19th Edition.
- [28] Ure A.M., Quevauviller P.H., Muntau H., Griepink B., (1993), **"Speciation of heavy metals in soil and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities"**, *Int. Journal Environment Analytical Chemistry*, 51, 135-151.

- [29] Guzmán R., Reyes A., Barreto M., Gómez G., (1993), **“Contenido de cobre en el Corporo (*Prochidolus manoe*) y en el Caribe (*Serrasalmus rhombeus*) de Laguna Grande, Estado Monagas”**, Zootecnia Tropical, 11, 59-69.
- [30] Marcano V. y Troconis A. (1997), **“Evaluación del contenido de Mercurio en el pescado expandido en la ciudad de Mérida, Venezuela”**, Rev. Ecol. Lat. Am., Vol. 8 N^o2, Art. 2 pp. 15-24.
- [31] United States Environmental Protection Agency (EPA), (1994), **“Method 3051, Microwave Assisted Acid Digestion of sediments, sludge, soils and oils”**.
- [32] United States Environmental Protection Agency (EPA), (1996), **“Method 3052, Microwave Assisted Acid Digestion of silicious and organically based matrices”**
- [33] United States Environmental Protection Agency (EPA), (1998), **“Method 3051, Microwave Assisted Acid Digestion of sediments, sludge, soils and oils”**.
- [34] Legret M., (1993), **“Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soil. En: Proceedings of the workshop on the sequential extraction of trace metals in soil and sediment”**, Int. Journal Environment Analytical Chemistry, 51, 161-165.
- [35] Méndez F. L., (2003), **“Aplicación del horno de microondas en el análisis de sedimentos mediante un esquema de extracción secuencial. Estudio preliminar de los sedimentos de varios embalses de la región centro norte de Venezuela”**, Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela.

- [36] Lopez-Sanchez J.F., (1993), **“Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediment. En: Proceedings of the workshop on the sequential extraction of trace metals in soil and sediment”**, Int. Journal Environment Analytical Chemistry, 51, 113-121.
- [37] Tessier A., Campbell P., y Visón M., (1979), **“Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals”**, Analytical Chemistry, 51, 844-849.
- [38] Kartal Ş., Aydın Z., Tokaloğlu Ş., (2006), **“Fractionation of metals in street sediment simples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data”**, Journal of Hazardous Materials, 132, 80-89.
- [39] Benfenati, E ; Ditor, N ; Fanelli, R ; Lualdi, G ; Tridico, R ; Stella, G; Buscaini, P ; Stimilli, L. (1992). **“Characterization of organic and inorganic pollutants in the Adige River (Italy)”**. *Chemosphere* 25 11: 1665-1674.
- [40] Gümgüm, B; Ünlü, E; Tez, Z; Gülsün, Z. (1994). **“Heavy metal pollution in water, sediment and fish from the Tigris River in Turkey”**. *Chemosphere, vol 29, n°1: 111-116*.
- [41] Tariq, J; Ashraf, M; Jaffar, M; Afzal, M. 1996. **“Pollution status of the Indus River, Pakistan, through heavy metal and macronutrient contents of fish, sediment and water”**. *Wat. Res. Vol. 30, n° 6: 1337-1344*.
- [42] Skoog D., Holler J., Nieman T., **“Principios de análisis instrumental”**, Quinta edición Editorial Mc Graw Hill, España-Madrid (2001) P, 219-123, 246, 247

- [43] Mannin T. and Grow W., (1997). **“The Chemical Educator”**, Vol 2; N° 1, Springer- Verlag, New York.
- [44] Montaser A. y Golightly D.W. (1987), **“Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry”**, VCH Publishers, United States of America.
- [45] United States Environmental Protection Agency (2006), **“National Recommended Water Quality Criteria”**, Health and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology. EPA-822-R-02-047.
- [46] Decreto 3.219, **“Normas para la clasificación y control de la calidad de las aguas del de la cuenca del Lago de Valencia”**. Gaceta Oficial Extraordinaria 5.021 del 1 de febrero de 1999 de la República de Venezuela.
- [47] Decreto 883, Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 28 de diciembre de 1995 de la República de Venezuela.
- [48] Reglamento (CE) n°466/2001 de la Comisión, de 8 de marzo de 2001, por el que se fija el **“Contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios”**, DO L 77 de 16.3.2001, p. 1/13. Disponible en: http://eur-lex.europa.eu/smartapi/cgi/sga_doc. Consulta realizada en: abril del 2008.
- [49] Norma Venezolana COVENIN 1087 **“Sardinias en conserva”**. 5ta revisión 1998.
- [50] Norma Venezolana COVENIN 1766 **“Atún en conserva”**. 3ra revisión 1995.

- [51] Turekian K., Wedepohl K. H., (1961), "**Distribution of the elements in some major units of the earth's crust**", Geological Society of America Bulletin, 72, 175-192.
- [52] Buchman M. F., (1999), "**Screening quick reference tables (SQuiRT's), NOAA Hazmat Report 99-1, Coastal protection and Restoration Division**", National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle WA, (<http://response.restoration.noaa.gov>), revisado el mes de Abril, 2008.
- [53] Gavin B., Siaka M., y Owens C., (2001), "**The source of anthropogenic heavy metals in fluvial sediments of a rural catchments: Cox River, Australia**", Water, Air, and Soil Pollution, 126, 13-35.
- [54] Juárez P., Lugo J., Vaca R., (2005), "**Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma**", *Ciencia Ergo Sum*, 12, 155-161.
- [55] Ergin M., Saydam C., Basturk O., Erdem E., Yoruk R., (1991), "**Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets of the northeastern Sea of Marmara**", *Chemical Geology*, 91, 269-285.
- [56] Sutherland RA., (2000), "**Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii**", *Environ Geol*, 39, 611-627.
- [57] Muller G., (1969), "**Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River**", *Geology Journal*, 2, 109-118.

- [58] Ghrefat H., y Yusuf N., (2006), "**Assesing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan**", *Chemosphere*, 65, 2114-2121.
- [59] Muller G., (1981), "**Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und Seiner Nebenflusse**", *Chemiker- Zeitung*, 6, 157-164.
- [60] Munendra S., German M. y Sing I. (2002). "**Heavy metals in freshly deposited Stream sediment of rivers associated whith urbanization of the Garra Planin La India**", *Water, air and soil pollution*, 141: 35-54.
- [61] Benzo, Diana, (2001), "**Estudio ambiental de la distribución granulométrica de metales pesados en sedimentos del Lago de Maracaibo**", Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV.
- [62] Mogollón J. y Bifano C., (2000), "**Tracking the metal distribution in the tropical Valencia Lake catchment: soils, river and lake**", *Environmental Geochemistry and Health*, 22, 131- 153.
- [63] Chen W., Tan S.K., Tay J.H., (1996), "**Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs**", *Water, Air, and Soil Pollution*, 92, 273-287.
- [64] Perin G., Craboledda L., Lúchese M., Cirillo R., Dotta L., Zanetta M. L., Oro A. A., (1985), "**Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination. In: Lakkas, T. D. (Ed), Heavy Metals in the Environment, 2.**

- [65] León I., Senior W., Matinez G., (1994) **“Comportamiento del hierro, cromo, cadmio y plomo total en las aguas superficiales del Río Manzanares, Venezuela, durante los periodos de sequía y lluvia en el año 1994”** Caribbean Journal of Science, Vol. 33, No. 1–2, 105–111, 1997
- [66] Acosta, V., Lodeiros, C., Senior W., Martínez G., (2002), **“Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela”**. INCI v.27 n.12 Caracas dic. 2002.
- [67] Méndez F. L., (2003), **“Aplicación del horno de microondas en el análisis de sedimentos mediante un esquema de extracción secuencial. Estudio preliminar de los sedimentos de varios embalses de la región centro norte de Venezuela”**, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
- [68] Ugarte Y., (2003), **“Caracterización química e interpretación ambiental de los sedimentos del embalse La Mariposa”**, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
- [69] Castillo J., Martínez G., Acosta V., Núñez M., (2005), **“Niveles de metales pesados en gónadas y músculo aductor del mejillón, Perna perna, cultivado en la ensenada de Turpialito, Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela”**, Zootecnia Tropical, 23, 141-154.
- [70] Zambrano M., (2006), **“Caracterización química y ambiental de los sedimentos del embalse Tierra Blanca de acuerdo a la concentración de sus elementos mayoritarios y minoritarios”**, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

- [71] Machado F., (2006), "**Fraccionamiento químico y determinación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en sedimentos del embalse Tierra Blanca**", Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
- [72] Morales A., (2007), "**Estudio de la distribución y fraccionamiento de metales pesados en los sedimentos de fondo del embalse La Mariposa**", Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
- [73] Espiño R., (1989), "**Cronología de Metales Pesados, Fosfatos e Hidrocarburos Alifáticos en Núcleos de Sedimento del Lago de Valencia**", Trabajo especial de grado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela.
- [74] López L., Lo Mónaco S., Infante R. y Bifano C., (1998), "**Interacción entre la materia orgánica y sedimentos del Lago de Valencia, Venezuela**", informe presentado a Fundación Polar y Fundacite Aragua.
- [75] MARNR- JICA, (2000), "**Estudio integral de los tributarios de la Cuenca del Lago de Valencia**", Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales.
- [76] Méndez R., (1989), "**Evaluación del impacto ambiental en el uso de las aguas residuales vertidas en el sistema de riego Taiguaiguay**", Fundacite Aragua. Expediente: FCT-01-17-2-1.
- [77] Gonzalez, Y., (2008), "**Composición química y disponibilidad ambiental de los elementos en los sedimentos del embalse Suata, Edo. Aragua**", Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV.
- [78] Castillo C., Gómez J. y Montes C., (1973), "**Embalses de Venezuela. El Agua**", tomo 1, 177-180.

- [79] Aplicación web Mapygon, "**Mapa del Estado Aragua**", Información disponible en: <http://www.mapygon.com/venezuela/aragua/>, consulta realizada en Marzo de 2008.
- [80] Allaby, Michael (2002). "**Encyclopedia of Weather and Climate**". New York: Facts On File.
- [81] Sucre, D., (2003), "**Delimitación de Áreas Ecogeográficas del Estado Aragua**", Trabajo realizado para la Fundación para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología en el Estado Aragua (Fundacite Aragua). Marzo 2003
- [82] Instituto Geográfico Venezolano Simón Bolívar, "**Mapa cartográfico de una sección del estado Aragua**", información disponible en: http://www.igvsb.gov.ve/site2007/index.php?option=com_content&task=view&id=96&Itemid=138, revisado el mes de marzo, 2008.
- [83] Aru, R., (2008), "**Estudio del contenido de metales en aguas y peces del embalse Suata, Edo. Aragua**", Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV.
- [84] Short application cold vapor AFS "**Determination of Hg in drinking water following EN 13506**", Reference No. : AFS_05_05_e | 11/2005 | AB
- [85] The THGA Grafite furnace: **Techniques and recommended conditions. Perkin Elmer**. Part number B050-5538. Publication B3210-10

- [86] Alzualde Z., (2008), **“Estudio de la preconcentración de metales mediante extracción en el punto de niebla (Cloud Point Extraction CPE) y su aplicación al análisis de aceites comestibles”**, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
- [87] Thornton I., (1986), **“Geochemistry of cadmium. In: Cadmium in the Environment”**, Part I. H.M. Mislin O. Ravera (eds). Birkhauser Verlag, Basel. Switzerland, pp 7-12.
- [88] Adriano, D.C. (1986), **“Trace elements in the terrestrial environment”**, Springer Verlag, New York, pp 533.
- [89] Gonzalez E., (2009), **“Limnología y efecto de los impactos antrópicos sobre los peces de interés comercial del embalse de Suata (Estado Aragua) y del Lago de Valencia (Estados Aragua y Carabobo)”**, Informe del proyecto CDCH PG 03.00.6495.2006, Parte I.
- [90] United States Environmental Protection Agency (2008), **“National Recommended Water Quality Criteria”**, Health and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology. EPA-822.

VIII. APENDICES

Apéndice 1. Resultados de la validación de los procedimientos de análisis de las muestras de sedimentos.

Tabla 1. Resultados obtenidos en el análisis de la muestra de referencia de sedimento LKSD4 empleando CVAFS, para validar el procedimiento de extracción secuencial.

Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Sumatoria	Concentración en la DT	% de Recuperación
	16,3 ± 0,3	45 ± 1	116 ± 2	177 ± 3	184 ± 7	96,2%

* Concentración en ng g⁻¹

Tabla 2. Resultados obtenidos en el análisis de la muestra de referencia de sedimento LKSD-4 empleando ICP-OES y CV-AAS ^[77]

Elemento	C _{cert} (mg Kg ⁻¹)	C _{obt} (mg Kg ⁻¹)	CV (%)	% R	LD _i (mg L ⁻¹)	LD _m (mg Kg ⁻¹)
*Hg	190 ± 17	186 ± 7	4	98	0,2	37
Cd	1,9 ± 0,2	2,2 ± 0,1	4	118	0,001	0,3
Cr	33 ± 6	31,3 ± 0,5	2	95	0,02	4
Cu	31 ± 4	36 ± 1	3	116	0,03	6
Ni	31 ± 5	29 ± 1	2	94	0,04	9
Pb	91 ± 6	68 ± 2	2	75	0,02	3
Zn	194 ± 19	169 ± 11	7	87	0,01	3
Co	11 ± 1	10,0 ± 0,4	4	91	0,02	4
V	49 ± 8	42 ± 1	3	86	0,02	4
Mn	430 ± 30	400 ± 9	2	93	0,2	35
Ti	2270 ± 470	2594 ± 76	3	114	0,01	18
Fe	2,8 ± 0,2	2,4 ± 0,1	0,4	86	3	0,06

* Concentración de Hg expresada en µg L⁻¹

** Concentración de Fe expresada como %p/p

Las concentraciones se encuentran expresadas como valores promedio de tres réplicas

Tabla 3. Resultados obtenidos en el análisis de la muestra de referencia de sedimento LKSD-4 para los elementos mayoritarios expresados como óxidos empleando FAAS ^[77]

Elemento	C _{cert} (%p/p)	C _{obt} (%p/p)	CV (%)	% R	LD _i (mg L ⁻¹)	LD _m (%p/p)
SiO ₂	41,6 ± 0,6	39 ± 1	2	94	7	0,2
Al ₂ O ₃	5,9 ± 0,4	5,32 ± 0,04	1	90	8	0,01
CaO	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,1	4	106	0,4	0,01
MgO	0,93 ± 0,06	0,9 ± 0,1	9	98	0,52	0,01

Las concentraciones se encuentran expresadas como valores promedio de tres réplicas

Tabla 4. Resultados obtenidos en el análisis de extracción secuencial en las muestra de referencia de sedimento BCR-701 empleando ICP-OES ^[77]

Valores de Concentración (mg Kg ⁻¹)				
Elemento	Certificada	Obtenidas	CV (%)	% R
Extracto 1				
Cd	7,34 ± 0,35	7,44 ± 0,08	1	101
Cr	2,26 ± 0,16	2,20 ± 0,08	4	97
Cu	49,3 ± 1,7	43,5 ± 1,1	3	88
Ni	15,4 ± 0,9	17,5 ± 0,1	1	114
Pb	3,18 ± 0,21	2,9 ± 0,3	11	91
Zn	205 ± 6	198 ± 2	1	97
Extracto 2				
Cd	3,77 ± 0,28	4,3 ± 0,1	6	114
Cr	45,7 ± 2,0	45 ± 2	4	99
Cu	124 ± 3	117,5 ± 0,1	0,05	95
Ni	26,6 ± 1,3	30,6 ± 1,1	4	115
Pb	126 ± 3	118,4 ± 1,4	1	94
Zn	114 ± 5	112 ± 2	2	99
*Extracto 3				
Cd	0,27 ± 0,06	0,26 ± 0,02	8	96
Cr	143 ± 7	132,5 ± 0,4	0,3	93
Cu	55,2 ± 4,0	57,3 ± 0,2	0,3	104
Ni	15,3 ± 0,9	13,7 ± 0,1	1	90
Pb	9,3 ± 2,0	3,8 ± 0,6	15	41
Zn	45,7 ± 4,0	43,9 ± 0,5	1	96

* Las concentraciones del extracto 3 se encuentran expresadas como valores promedio de dos réplicas

Apéndice 2. Resultados de la validación de los procedimientos de análisis de las muestras de aguas y peces ^[83].

Tabla 1. Límites de detección y masas características* obtenidos mediante ETAAS

Elemento	m_o Obtenida (pg)	m_o Reportada (pg)* ^[60]	LOD Obtenido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD Obtenido (mg Kg^{-1})	LOD Reportado ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^[58]
Cd	1,80	1,3	0,0146	0,0007	0,0060
Cu	28,1	17,0	0,0973	0,0049	0,1700
Cr	8,4	7,0	0,0420	0,0021	0,0200
Ni	29,1	20,0	0,4032	0,0202	0,0200
Pb	55,0	30,0	0,2151	0,0108	0,2000

m_o : masa característica, masa de analito equivalente a una señal de absorbancia de 0,0044 ua.
LOD: Límite de detección (3sdv/m donde m = pendiente de la curva de calibración)

Tabla 2. Concentraciones obtenidas* y certificadas en los materiales de referencia de Agua TM - 26.3, Tejido de ostra NIST - 1566b e Hígado de bovino BCR – 185R

Material certificado	Concentración	Cd	Cu	Cr	Hg**	Ni	Pb
TM-26.3 Agua	Obtenida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6,7 ± 0,1	13,8 ± 0,3	12,3 ± 0,1	---	10,0 ± 0,4	11,3 ± 0,3
	Certificada ^(I) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	7,1 ± 1,0	13,4 ± 1,9	12,3 ± 1,3	NR	10,2 ± 1,3	10,5 ± 1,2
	CV (%)	0,8	1,8	0,7	---	4,0	2,3
	%R	110,9	112,6	124,3	---	110,0	110,6
NIST - 1566b Tejido de Ostra	Obtenida ($\text{mgKg}^{-1}_{\text{seco}}$)	2,43 ± 0,06	71,7 ± 1,5	0,29 ± 0,01	0,0367 ± 0,0025	1,03 ± 0,04	0,307 ± 0,002
	Certificada ^(II) ($\text{mgKg}^{-1}_{\text{seco}}$)	2,48 ± 0,08	71,6 ± 1,6	NR	0,0371 ± 0,0013	1,04 ± 0,09	0,308 ± 0,009
	CV (%)	2,4	2	4,3	6,9	3,4	0,8
	%R	102,5	113,2	98,4	---	105,2	85,3
BCR - 185R Hígado de Bovino	Obtenida ($\text{mgKg}^{-1}_{\text{seco}}$)	0,519 ± 0,017	239 ± 7	0,31 ± 0,02	---	0,80 ± 0,08	0,144 ± 0,022
	Certificada ($\text{mgKg}^{-1}_{\text{seco}}$)	0,532 - 0,556	272 - 282	NR	NR	NR	0,167 - 0,177
	CV (%)	3,2	3,1	6,6	---	9,4	15,1
	%R	96,3	90,5	105,0	108	86,6	113,7

* Valores obtenidos como $\bar{x} \pm \text{sdv}$, N = 3

** Valor reportado como Hg total en la muestra

(I) Valores expresados como $\bar{x} \pm 2\text{sdv}$

(II) Valores expresados como $\bar{x} \pm \text{IC}_{95\%}$

NR: no reportado

CV: coeficiente de variación, %R: porcentaje de recuperación

Apéndice 3. Resultados de las concentraciones totales de los elementos en las muestras de sedimentos del embalse Suata correspondientes al período mayo – octubre de 2008.

Tabla 1. Concentraciones* totales de los elementos mayoritarios

Muestra	Ca	Mg	Al	Fe	Ti	Si	Corg	C _T
May – E ₁	1,8 ± 0,2	0,31±0,01	4,02±0,05	5,05±0,04	0,958±0,001	17,3 ± 0,3	5,30	6,09
Jun – E ₁	2,1±0,3	0,34±0,02	3,7±0,1	5,07±0,01	0,912±0,004	15,6 ± 0,5	5,84	6,13
Jul – E ₁	2,3±0,2	0,35±0,03	3,9±0,2	4,83±0,03	1,18±0,03	17,5 ± 0,3	5,84	6,04
Ago – E ₁	2,8±0,1	0,38±0,02	3,21±0,04	5,12±0,06	1,021±0,001	17,1 ± 0,6	4,70	6,09
Sep – E ₁	2,6±0,2	0,33±0,03	3,1±0,1	4,95±0,03	0,98±0,02	17,2 ± 0,5	6,14	8,05
Oct – E ₁	2,3±0,1	0,32±0,02	3,06±0,04	4,82±0,01	1,03±0,01	16,3 ± 0,3	5,08	6,26
May – E ₂	1,73±0,06	0,19±0,04	3,53±0,03	3,9±0,1	1,207±0,001	16,4 ± 0,5	8,42	9,99
Jun – E ₂	1,4±0,1	0,13±0,02	3,08±0,06	4,24±0,06	1,33±0,02	14,3 ± 0,2	7,79	9,17
Jul – E ₂	1,67±0,07	0,15±0,01	3,12±0,03	3,18±0,04	1,19±0,02	16,3 ± 0,2	7,13	8,31
Ago – E ₂	1,92±0,05	0,19±0,01	2,4±0,1	3,81±0,06	1,23±0,01	16,8 ± 0,3	8,18	9,52
Sep – E ₂	1,62±0,08	0,16±0,01	2,18±0,02	3,6±0,1	1,055±0,003	16,1 ± 0,4	6,94	8,64
Oct – E ₂	1,7±0,1	0,21±0,02	2,15±0,07	3,2±0,2	1,01±0,02	15,8 ± 0,2	6,93	7,91

* Concentraciones expresadas como %p/p
 $\bar{x} \pm \text{sdv}$, N = 3

Tabla 2. Concentraciones* totales de los elementos mayoritarios expresados como óxidos

Muestra	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
May – E ₁	2,5 ± 0,3	0,51 ± 0,02	7,60 ± 0,06	7,22 ± 0,06	1,598±0,005	37 ± 1
Jun – E ₁	2,9 ± 0,4	0,56 ± 0,03	7,0 ± 0,1	7,25 ± 0,02	1,521±0,006	33 ± 1
Jul – E ₁	3,2 ± 0,2	0,58 ± 0,04	7,4 ± 0,3	6,91 ± 0,03	1,97±0,03	37 ± 1
Ago – E ₁	3,9 ± 0,2	0,63 ± 0,02	6,06 ± 0,04	7,32 ± 0,07	1,703±0,004	37 ± 1
Sep – E ₁	3,6 ± 0,3	0,55 ± 0,03	5,9 ± 0,1	7,08 ± 0,03	1,63±0,04	36,8 ± 0,6
Oct – E ₁	3,2 ± 0,2	0,53 ± 0,02	5,78 ± 0,05	6,89 ± 0,01	1,72±0,01	34,9 ± 0,6
May – E ₂	2,4 ± 0,1	0,32 ± 0,04	6,67 ± 0,03	5,58 ± 0,1	2,013±0,003	35,1 ± 0,5
Jun – E ₂	2,0 ± 0,2	0,22 ± 0,02	5,82 ± 0,07	6,06 ± 0,06	2,22±0,02	30,6 ± 0,4
Jul – E ₂	2,3 ± 0,1	0,25 ± 0,02	5,90 ± 0,04	4,55 ± 0,05	1,98±0,02	34,9 ± 0,4
Ago – E ₂	2,7 ± 0,1	0,31 ± 0,03	4,5 ± 0,1	5,45 ± 0,08	2,05±0,02	35,9 ± 0,4
Sep – E ₂	2,3 ± 0,1	0,27 ± 0,02	4,12 ± 0,02	5,1 ± 0,1	1,76±0,01	34 ± 1
Oct – E ₂	2,4 ± 0,2	0,35 ± 0,03	4,1 ± 0,1	4,6 ± 0,3	1,68±0,03	33,8 ± 0,4

* Concentraciones expresadas como %p/p
 $\bar{x} \pm \text{sdv}$, N = 3

Tabla 3. Concentraciones* totales de los elementos minoritarios

Muestra	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
May – E ₁	3,6 ± 0,2	153 ± 2	106 ± 2	74 ± 1	38,1 ± 0,2
Jun – E ₁	3,49 ± 0,01	134 ± 1	106 ± 1	73 ± 1	44 ± 2
Jul – E ₁	3,3 ± 0,2	137 ± 4	136 ± 3	76 ± 6	46 ± 3
Ago – E ₁	3,6 ± 0,1	142 ± 1	128 ± 2	71 ± 1	43 ± 1
Sep – E ₁	3,1 ± 0,1	154 ± 3	132 ± 2	72 ± 2	44 ± 3
Oct – E ₁	3,78 ± 0,01	143 ± 2	110 ± 1	76 ± 3	37,4 ± 0,3
May – E ₂	2,69 ± 0,08	167 ± 3	138 ± 1	83 ± 2	15,6 ± 0,1
Jun – E ₂	3,0 ± 0,1	158 ± 3	152 ± 4	89 ± 3	13 ± 1
Jul – E ₂	3,54 ± 0,06	134 ± 2	141 ± 1	94 ± 2	16,3 ± 0,4
Ago – E ₂	3,2 ± 0,2	136 ± 3	143 ± 4	82 ± 7	12 ± 1
Sep – E ₂	3,26 ± 0,01	148 ± 2	146 ± 2	79 ± 5	13,8 ± 0,1
Oct – E ₂	3,0 ± 0,2	138 ± 1	131 ± 3	82 ± 2	11 ± 2

Muestra	Co	Hg*	Mn	Zn	V
May – E ₁	22,2 ± 0,1	94 ± 1	1353 ± 9	869 ± 2	155,6 ± 0,3
Jun – E ₁	21,7 ± 0,2	153 ± 2	1206 ± 18	822 ± 9	148 ± 1
Jul – E ₁	26,1 ± 0,3	187 ± 2	1509 ± 21	795 ± 1	154 ± 7
Ago – E ₁	23,6 ± 0,2	116 ± 2	1598 ± 6	742 ± 12	156 ± 1
Sep – E ₁	22,6 ± 0,1	113 ± 3	1612 ± 20	718 ± 6	153 ± 2
Oct – E ₁	23,4 ± 0,7	132 ± 1	1504 ± 7	694 ± 4	147 ± 4
May – E ₂	25,8 ± 0,1	73 ± 1	1577 ± 2	531 ± 2	146,9 ± 0,2
Jun – E ₂	28,0 ± 0,4	117 ± 1	1432 ± 12	495 ± 14	157 ± 3
Jul – E ₂	28,2 ± 0,2	163 ± 4	1607 ± 25	684 ± 18	152 ± 6
Ago – E ₂	25,8 ± 0,3	82 ± 1	1476 ± 14	512 ± 8	151 ± 0,2
Sep – E ₂	25,9 ± 0,2	110 ± 1	1418 ± 13	419 ± 11	149,1 ± 0,3
Oct – E ₂	25,0 ± 0,2	105 ± 4	1387 ± 3	395 ± 15	142 ± 1

*_Concentraciones expresadas como mg Kg⁻¹ excepto Hg que se expresa como ng g⁻¹
 $\bar{x} \pm \text{sdv}$, N = 3

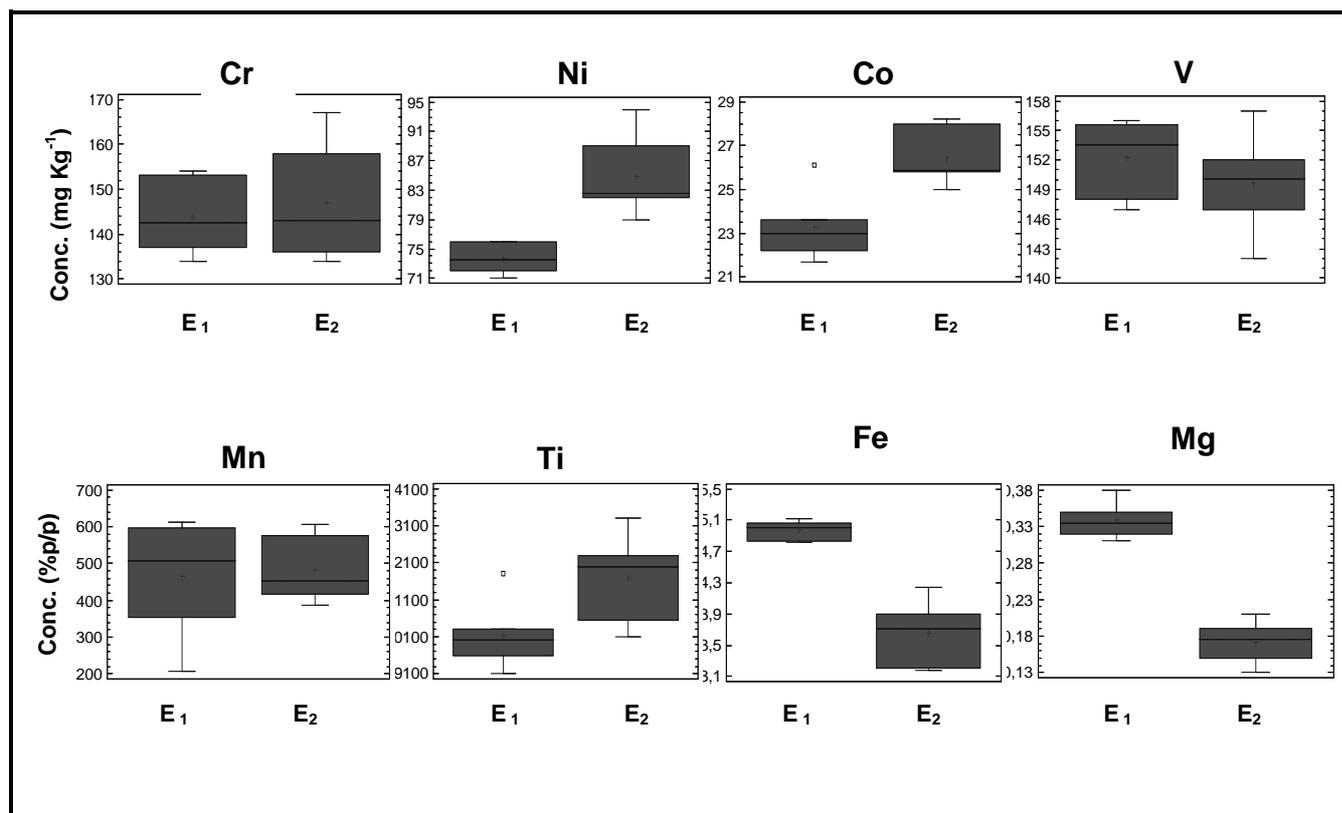
Apéndice 4. Prueba Kruskal – Wallis

La Prueba Kruskal-Wallis es una prueba no paramétrica que permite probar si un grupo de datos proviene de la misma población. En este caso, se probó la hipótesis nula de que las medianas de los valores de las dos estaciones no se diferencian estadísticamente. Para ello, los datos de cada estación se combinan y se alinean de menor a mayor. Si el P-valor está por debajo de 0,05 hay una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas para un nivel de confianza del 95%. Esta prueba se utilizó para estudiar la variación espacial del contenido metálico en las muestras de sedimentos.

Tabla 1. Resultados de la prueba de Kruskal – Wallis

Elemento	P-valor
Ni	0,0038
Hg	0,2001
Ca	0,0063
Cd	0,0367
Co	0,0247
Mg	0,0038
Al	0,0546
Cr	0,8098
Si	0,0921
Mn	0,8727
Cu	0,0102
Ti	0,0249
Corg	0,0038
Pb	0,0038
V	0,3366
Zn	0,0039

Apéndice 5. Estudio espacial. Diagramas de caja obtenidos para algunos elementos en los sedimentos de las dos estaciones (E_1 y E_2) de muestreo del embalse Suata.



Apéndice 6. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del embalse Suata, empleando el coeficiente de Spearman.

	Muestreo	Estación	Profundidad	pH	Od	Conductividad	T	Hg	Pb	Zn	Co	Fe
Muestreo		0,0000	0,2724	-0,491	-0,6514	-0,7209	0,6679	0,0707	-0,2053	-0,4241	-0,0496	-0,2686
		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
		1,0000	0,3663	0,1034	0,0307	0,0168	0,0268	0,8147	0,4959	0,1596	0,8694	0,3731
Estación	0,0000		0,8815	0,4756	0,5562	-0,2897	0,5096	-0,3862	-0,8706	-0,869	0,6771	-0,869
	12		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	1,0000		0,0035	0,1147	0,0651	0,3367	0,091	0,2002	0,0039	0,0039	0,0247	0,0039
Profundidad	0,2724	0,8815		0,467	0,3517	-0,5816	0,7523	-0,3192	-0,8029	-0,837	0,5578	-0,8441
	12	12		12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,3663	0,0035		0,1214	0,2434	0,0537	0,0126	0,2898	0,0077	0,0055	0,0643	0,0051
pH	-0,491	0,4756	0,467		0,6955	0,087	0,1385	-0,3481	-0,1943	-0,0834	0,2942	-0,3263
	12	12	12		12	12	12	12	12	12	12	12
	0,1034	0,1147	0,1214		0,0211	0,7729	0,646	0,2483	0,5193	0,7821	0,3292	0,2792
Od	-0,6514	0,5562	0,3517	0,6955		0,3328	-0,1461	-0,2452	-0,3351	-0,1331	0,3544	-0,3608
	12	12	12	12		12	12	12	12	12	12	12
	0,0307	0,0651	0,2434	0,0211		0,2698	0,6279	0,4161	0,2664	0,6589	0,2398	0,2315
Conductividad	-0,7209	-0,2897	-0,5816	0,087	0,3328		-0,8225	-0,0909	0,2627	0,5105	-0,3222	0,5385
	12	12	12	12	12		12	12	12	12	12	12
	0,0168	0,3367	0,0537	0,7729	0,2698		0,0064	0,763	0,3836	0,0904	0,2852	0,0741
T	0,6679	0,5096	0,7523	0,1385	-0,1461	-0,8225		-0,3902	-0,5511	-0,7135	0,1391	-0,6081
	12	12	12	12	12	12		12	12	12	12	12
	0,0268	0,091	0,0126	0,646	0,6279	0,0064		0,1957	0,0676	0,018	0,6446	0,0437

Apéndice 6 (continuación). Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del embalse Suata, empleando el coeficiente de Spearman. (Continuación)

	Muestreo	Estación	Profundidad	pH	Od	Conductividad	T	Hg	Pb	Zn	Co	Fe
Hg	0,0707	-0,3862	-0,3192	-0,3481	-0,2452	-0,0909	-0,3902		0,5464	0,3497	0,2067	0,1748
	12	12	12	12	12	12	12		12	12	12	12
	0,8147	0,2002	0,2898	0,2483	0,4161	0,763	0,1957		0,0699	0,2462	0,4931	0,562
Cd	0,0922	-0,6299	-0,3772	-0,1564	-0,42	0,0667	-0,3422	0,4491	0,4815	0,6211	-0,3234	0,4211
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,7598	0,0367	0,2109	0,6038	0,1636	0,825	0,2565	0,1363	0,1102	0,0394	0,2835	0,1626
Cr	-0,177	0,0725	-0,0213	-0,0781	-0,1737	-0,007	0,1408	-0,4869	-0,1281	-0,1716	-0,0421	0,1121
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,5572	0,8099	0,9436	0,7956	0,5646	0,9815	0,6404	0,1064	0,671	0,5692	0,8889	0,7101
Cu	0,0071	0,7738	0,7212	0,4213	0,3947	-0,4168	0,4366	-0,1016	-0,5351	-0,704	0,8526	-0,648
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,9813	0,0103	0,0168	0,1623	0,1905	0,1668	0,1476	0,7362	0,0759	0,0195	0,0047	0,0316
Ni	-0,1631	0,8721	0,7189	0,3638	0,6257	-0,2105	0,2381	-0,1018	-0,7065	-0,6737	0,7715	-0,8526
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,5885	0,0038	0,0171	0,2276	0,038	0,485	0,4297	0,7357	0,0191	0,0255	0,0105	0,0047
Pb	-0,2053	-0,8706	-0,8029	-0,1943	-0,3351	0,2627	-0,5511	0,5464		0,8792	-0,3965	0,7496
	12	12	12	12	12	12	12	12		12	12	12
	0,4959	0,0039	0,0077	0,5193	0,2664	0,3836	0,0676	0,0699		0,0035	0,1885	0,0129

Apéndice 6 (continuación). Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del embalse Suata, empleando el coeficiente de Spearman. (Continuación)

	Muestreo	Estación	Profundidad	pH	Od	Conductividad	T	Hg	Pb	Zn	Co	Fe
Zn	-0,4241	-0,869	-0,837	-0,0834	-0,1331	0,5105	-0,7135	0,3497	0,8792		-0,5499	0,8112
	12	12	12	12	12	12	12	12	12		12	12
	0,1596	0,0039	0,0055	0,7821	0,6589	0,0904	0,018	0,2462	0,0035		0,0682	0,0071
Co	-0,0496	0,6771	0,5578	0,2942	0,3544	-0,3222	0,1391	0,2067	-0,3965	-0,5499		-0,676
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12		12
	0,8694	0,0247	0,0643	0,3292	0,2398	0,2852	0,6446	0,4931	0,1885	0,0682		0,025
Fe	-0,2686	-0,869	-0,8441	-0,3263	-0,3608	0,5385	-0,6081	0,1748	0,7496	0,8112	-0,676	
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
	0,3731	0,0039	0,0051	0,2792	0,2315	0,0741	0,0437	0,562	0,0129	0,0071	0,025	
Mn	0,1555	-0,0483	0,1206	0,0109	-0,1331	-0,4965	0,1968	0,1678	0,2627	0,028	0,3187	-0,049
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,6061	0,8728	0,6892	0,9712	0,6589	0,0996	0,5139	0,5778	0,3836	0,9261	0,2904	0,871
Ti	-0,1414	0,6759	0,5958	0,3227	0,4939	-0,1748	0,1441	-0,0699	-0,5044	-0,5524	0,8441	-0,5524
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,6392	0,025	0,0481	0,2845	0,1014	0,562	0,6327	0,8166	0,0944	0,0669	0,0051	0,0669
V	-0,3392	-0,2897	-0,3263	-0,029	-0,063	0,0979	-0,4042	0,2727	0,3363	0,3776	0,1751	0,4476
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,2605	0,3367	0,2792	0,9234	0,8344	0,7454	0,18	0,3657	0,2648	0,2104	0,5613	0,1377
Ca	0,2195	-0,8222	-0,6359	-0,4086	-0,4772	0,1156	-0,2553	0,1856	0,7088	0,648	-0,5754	0,718
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,4667	0,0064	0,0349	0,1754	0,1135	0,7015	0,3972	0,5381	0,0187	0,0316	0,0563	0,0172

Apéndice 6 (continuación). Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del embalse Suata, empleando el coeficiente de Spearman. (Continuación)

	Muestreo	Estación	Profundidad	pH	Od	Conductividad	T	Hg	Pb	Zn	Co	Fe
Mg	0,1345	-0,8706	-0,8136	-0,4758	-0,5193	0,3363	-0,4489	0,2697	0,7649	0,704	-0,6211	0,7811
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,6555	0,0039	0,007	0,1146	0,085	0,2648	0,1365	0,3711	0,0112	0,0195	0,0394	0,0096
Al	-0,7633	-0,5794	-0,7377	0,1486	0,1856	0,6853	-0,8401	0,2448	0,7426	0,8671	-0,2522	0,6364
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,0114	0,0547	0,0144	0,622	0,5381	0,023	0,0053	0,4169	0,0138	0,004	0,4029	0,0348
Si	-0,1062	-0,5078	-0,4796	0,0563	-0,1404	0,0911	-0,243	-0,0981	0,5368	0,5639	-0,1579	0,3783
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,7247	0,0921	0,1117	0,8519	0,6416	0,7626	0,4204	0,745	0,075	0,0614	0,6005	0,2096
Corg	-0,2336	0,8706	0,7319	0,5902	0,7526	-0,1716	0,4067	-0,3993	-0,6368	-0,662	0,5895	-0,704
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	0,4384	0,0039	0,0152	0,0503	0,0126	0,5692	0,1774	0,1854	0,0347	0,0281	0,0506	0,0195

Nota: Esta tabla muestra el intervalo de correlaciones de Spearman entre cada par de variables. Estos coeficientes de correlación oscilan entre -1 y +1 y miden la fuerza de la asociación entre las variables. En contraste con las correlaciones de Pearson, los coeficientes de Spearman se calculan a partir de las filas de los valores de los datos y no a partir de los valores propios. En consecuencia, son menos sensibles a resultados anómalos. También se indica el número de pares de valores de datos utilizados para calcular cada coeficiente, que en este caso fue 12. El tercer número en cada lugar de la tabla es un valor-P que dan las pruebas de significación estadística de la estimación de correlaciones. Valores-P por debajo de 0,05 indican estadísticamente una correlación significativa diferente de cero, a un 95% de confianza.

Apéndice 7. Concentración* de cada elemento por extracto en las muestras de sedimentos del embalse Suata en el periodo mayo – octubre 2008.

Elemento	Muestra	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Sumatoria	DT	%R
Hg	May – E ₁			38 ± 2	54 ± 2	92 ± 4	94 ± 1	98
	Jun – E ₁			37 ± 4	89 ± 2	126 ± 6	153 ± 2	82
	Jul – E ₁			53 ± 2	99 ± 7	152 ± 9	187 ± 2	81
	Ago – E ₁			33 ± 3	67 ± 2	121 ± 5	116 ± 2	104
	Sep – E ₁			43 ± 1	71 ± 9	114 ± 10	113 ± 3	101
	Oct – E ₁			32 ± 3	89 ± 7	121 ± 10	132 ± 1	92
	May – E ₂			35 ± 2	41 ± 2	76 ± 4	73 ± 1	104
	Jun – E ₂			42 ± 1	64 ± 8	106 ± 9	117 ± 1	91
	Jul – E ₂			48 ± 2	94 ± 2	142 ± 4	163 ± 4	87
	Ago – E ₂			31 ± 2	59 ± 5	90 ± 7	82 ± 1	110
	Sep – E ₂			51 ± 2	79 ± 3	130 ± 5	110 ± 1	118
	Oct – E ₂			29 ± 4	67 ± 4	96 ± 8	105 ± 4	91
Cd	May – E ₁	0,51 ± 0,01	1,3 ± 0,1	0,93 ± 0,01	1,02 ± 0,02	3,8 ± 0,1	3,6 ± 0,2	105
	Jun – E ₁	0,42 ± 0,01	1,52 ± 0,06	0,74 ± 0,05	0,85 ± 0,01	3,5 ± 0,1	3,49 ± 0,01	101
	Jul – E ₁	0,48 ± 0,02	1,2 ± 0,1	0,75 ± 0,08	1,23 ± 0,03	3,7 ± 0,2	3,3 ± 0,2	112
	Ago – E ₁	0,45 ± 0,01	1,28 ± 0,04	0,74 ± 0,01	1,32 ± 0,01	3,79 ± 0,07	3,6 ± 0,1	105
	Sep – E ₁	0,48 ± 0,01	1,42 ± 0,01	0,82 ± 0,01	0,88 ± 0,02	3,6 ± 0,1	3,1 ± 0,1	116
	Oct – E ₁	0,46 ± 0,03	1,5 ± 0,1	0,72 ± 0,04	1,24 ± 0,01	3,9 ± 0,2	3,78 ± 0,01	105
	May – E ₂	0,14 ± 0,02	0,85 ± 0,01	0,84 ± 0,01	0,98 ± 0,04	2,81 ± 0,08	2,69 ± 0,08	104
	Jun – E ₂	0,14 ± 0,01	0,93 ± 0,02	0,63 ± 0,01	1,52 ± 0,02	3,22 ± 0,06	3,0 ± 0,1	107
	Jul – E ₂	0,16 ± 0,05	0,95 ± 0,01	0,71 ± 0,01	1,14 ± 0,01	2,96 ± 0,08	3,54 ± 0,06	84
	Ago – E ₂	0,14 ± 0,01	0,87 ± 0,01	0,7 ± 0,01	1,26 ± 0,01	2,97 ± 0,04	3,2 ± 0,2	93
	Sep – E ₂	0,13 ± 0,02	0,91 ± 0,02	0,76 ± 0,04	1,97 ± 0,09	3,77 ± 0,1	3,26 ± 0,01	116
	Oct – E ₂	0,15 ± 0,01	0,93 ± 0,01	0,81 ± 0,01	1,57 ± 0,01	3,46 ± 0,04	3,0 ± 0,2	115
Cr	May – E ₁	15 ± 2	21 ± 1	28 ± 3	95 ± 8	160 ± 14	153 ± 2	104
	Jun – E ₁	17 ± 1	22 ± 3	28 ± 1	89 ± 1	157 ± 6	134 ± 1	117
	Jul – E ₁	17 ± 1	23 ± 1	28 ± 1	87 ± 4	155 ± 7	137 ± 4	113
	Ago – E ₁	17 ± 4	24 ± 1	30 ± 2	84 ± 1	154 ± 8	142 ± 1	109
	Sep – E ₁	16 ± 1	23 ± 2	27 ± 1	83 ± 7	149 ± 11	154 ± 3	96
	Oct – E ₁	17 ± 3	23 ± 1	26 ± 1	82 ± 1	148 ± 6	143 ± 2	104
	May – E ₂	16 ± 3	22 ± 1	29 ± 2	101 ± 9	169 ± 15	167 ± 3	101
	Jun – E ₂	17 ± 1	25 ± 4	29 ± 1	92 ± 4	162 ± 10	158 ± 3	102
	Jul – E ₂	18 ± 2	23 ± 1	29 ± 1	88 ± 2	158 ± 6	134 ± 2	118
	Ago – E ₂	15 ± 1	23 ± 1	28 ± 3	88 ± 6	155 ± 11	136 ± 3	114
	Sep – E ₂	16 ± 1	23 ± 1	27 ± 1	81 ± 1	148 ± 4	148 ± 2	100
	Oct – E ₂	16 ± 2	24 ± 1	28 ± 1	84 ± 5	152 ± 9	138 ± 1	110

* Concentraciones expresadas como:
 mg Kg⁻¹ para Cd y Cr y µg Kg⁻¹ para Hg
 $\bar{x} \pm s_{dv}$, N = 2

Apéndice 7 (continuación). Concentración* de cada elemento por extracto en las muestras de sedimento del embalse Suata en el periodo mayo – octubre 2008

Elemento	Muestra	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Sumatoria	DT	%R
Cu	May – E ₁	3,4 ± 0,1	32 ± 5	52 ± 7	29 ± 1	117 ± 13	106 ± 2	110
	Jun – E ₁	2,0 ± 0,2	38 ± 2	53 ± 5	22 ± 2	115 ± 9	106 ± 1	109
	Jul – E ₁	3,0 ± 0,3	27 ± 5	61 ± 3	43 ± 4	134 ± 12	136 ± 3	99
	Ago – E ₁	2,3 ± 0,2	39 ± 4	53 ± 1	38 ± 1	132 ± 6	128 ± 2	103
	Sep – E ₁	3,1 ± 0,2	32 ± 5	62 ± 5	41 ± 5	139 ± 15	132 ± 2	105
	Oct – E ₁	3,2 ± 0,2	33 ± 3	59 ± 6	32 ± 7	127 ± 16	110 ± 1	115
	May – E ₂	2,0 ± 0,4	41 ± 1	58 ± 8	29 ± 3	131 ± 12	138 ± 1	95
	Jun – E ₂	3,4 ± 0,6	38 ± 2	60 ± 7	39 ± 2	141 ± 11	152 ± 4	93
	Jul – E ₂	2,4 ± 0,2	24 ± 5	57 ± 5	42 ± 1	125 ± 11	141 ± 1	89
	Ago – E ₂	3,2 ± 0,7	29 ± 4	54 ± 4	43 ± 7	130 ± 15	143 ± 4	91
	Sep – E ₂	3,3 ± 0,2	31 ± 10	57 ± 2	52 ± 6	144 ± 18	146 ± 2	99
	Oct – E ₂	3,0 ± 0,5	30 ± 8	55 ± 5	42 ± 1	129 ± 14	131 ± 3	99
Ni	May – E ₁	13,7 ± 0,4	22,4 ± 0,4	15 ± 1	25 ± 8	77 ± 10	74 ± 1	104
	Jun – E ₁	14 ± 1	23,6 ± 1	14,2 ± 0,3	27 ± 1	79 ± 3	73 ± 1	108
	Jul – E ₁	14,6 ± 0,3	20,1 ± 0,1	13,4 ± 0,4	36 ± 2	84 ± 3	76 ± 6	111
	Ago – E ₁	15 ± 1	21,6 ± 1	16 ± 1	31 ± 7	81 ± 10	71 ± 1	115
	Sep – E ₁	14 ± 2	21,7 ± 0,3	15 ± 1	33 ± 1	84 ± 4	72 ± 2	116
	Oct – E ₁	14 ± 3	22,3 ± 1	15 ± 1	32 ± 2	83 ± 7	76 ± 3	109
	May – E ₂	10 ± 4	22 ± 1	15 ± 2	34 ± 4	81 ± 11	83 ± 2	98
	Jun – E ₂	12 ± 1	24 ± 4	16 ± 1	25 ± 8	77 ± 14	89 ± 3	87
	Jul – E ₂	12 ± 1	20 ± 1	17 ± 4	30 ± 1	79 ± 7	94 ± 2	84
	Ago – E ₂	10 ± 2	21 ± 1	15 ± 1	33 ± 3	79 ± 7	82 ± 7	96
	Sep – E ₂	11 ± 3	22 ± 5	15 ± 2	33 ± 1	82 ± 11	79 ± 5	103
	Oct – E ₂	12 ± 1	23 ± 1	15 ± 1	32 ± 5	81 ± 8	82 ± 2	99
Pb	May – E ₁		35 ± 2	8,9 ± 0,1		44 ± 2	38,1 ± 0,2	116
	Jun – E ₁		36,9 ± 0,1	9,1 ± 0,7		46 ± 1	44 ± 2	105
	Jul – E ₁		37 ± 7	8,7 ± 0,4		46 ± 7	46 ± 3	100
	Ago – E ₁		32,1 ± 0,1	8,4 ± 0,1		41,2 ± 0,2	43 ± 1	94
	Sep – E ₁		34,8 ± 0,4	9,3 ± 0,3		44 ± 1	44 ± 3	100
	Oct – E ₁		33 ± 4	9,2 ± 0,1		42 ± 4	37,4 ± 0,3	112
	May – E ₂		13 ± 2	4,2 ± 0,1		17 ± 2	15,6 ± 0,1	112
	Jun – E ₂		12 ± 1	2,9 ± 0,2		15 ± 1	13 ± 1	117
	Jul – E ₂		10 ± 2	3,5 ± 0,1		14 ± 2	16,3 ± 0,4	84
	Ago – E ₂		10 ± 3	2,1 ± 0,1		12 ± 3	12 ± 1	102
	Sep – E ₂		11 ± 1	2,6 ± 0,2		14 ± 1	13,8 ± 0,1	101
	Oct – E ₂		10 ± 2	2,1 ± 0,1		12 ± 2	11 ± 2	111

* Concentraciones expresadas como mg Kg⁻¹
 $\bar{x} \pm \text{sdv}$, N = 2

Apéndice 7 (continuación). Concentración* de cada elemento por extracto en las muestras de sedimento del embalse Suata en el periodo mayo – octubre 2008

Elemento	Muestra	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Sumatoria	DT	%R
Zn	May – E ₁	550 ± 26	231 ± 31	33 ± 2	61 ± 7	876 ± 66	869 ± 2	101
	Jun – E ₁	491 ± 17	254 ± 18	31 ± 4	63 ± 1	839 ± 40	822 ± 9	102
	Jul – E ₁	521 ± 28	253 ± 25	35 ± 2	64 ± 2	872 ± 57	795 ± 1	110
	Ago – E ₁	514 ± 34	267 ± 24	32 ± 5	61 ± 8	875 ± 71	742 ± 12	118
	Sep – E ₁	412 ± 18	287 ± 25	34 ± 2	64 ± 2	797 ± 47	718 ± 6	111
	Oct – E ₁	405 ± 7	274 ± 14	35 ± 2	52 ± 2	759 ± 25	694 ± 4	109
	May – E ₂	253 ± 47	216 ± 41	23 ± 4	50 ± 3	542 ± 95	531 ± 2	102
	Jun – E ₂	272 ± 12	204 ± 25	28 ± 2	52 ± 4	556 ± 43	495 ± 14	112
	Jul – E ₂	262 ± 46	215 ± 17	22 ± 2	55 ± 2	553 ± 67	684 ± 18	81
	Ago – E ₂	238 ± 24	210 ± 27	30 ± 7	57 ± 11	535 ± 69	512 ± 8	104
	Sep – E ₂	234 ± 25	214 ± 13	28 ± 1	31 ± 6	507 ± 45	419 ± 11	121
	Oct – E ₂	212 ± 17	202 ± 24	29 ± 2	12 ± 4	455 ± 47	395 ± 15	115
Co	May – E ₁	4,4 ± 0,3	7,2 ± 0,1	5,1 ± 0,2	8,2 ± 0,8	25 ± 1	22,2 ± 0,1	112
	Jun – E ₁	3,3 ± 0,1	7,6 ± 0,5	4,7 ± 0,1	9,1 ± 0,7	25 ± 2	21,7 ± 0,2	114
	Jul – E ₁	4,9 ± 0,2	7,6 ± 0,1	5,1 ± 0,1	10,7 ± 0,1	28 ± 1	26,1 ± 0,3	108
	Ago – E ₁	4,0 ± 0,1	7,1 ± 0,4	5,6 ± 0,3	10,3 ± 0,4	27 ± 2	23,6 ± 0,2	114
	Sep – E ₁	3,7 ± 0,1	7,9 ± 0,1	4,9 ± 0,2	9,9 ± 0,1	26 ± 1	22,6 ± 0,1	117
	Oct – E ₁	3,1 ± 0,4	7,8 ± 0,1	5,7 ± 0,4	10,2 ± 0,9	27 ± 2	23,4 ± 0,7	115
	May – E ₂	3,4 ± 0,1	6,8 ± 0,7	5,8 ± 0,4	9,7 ± 0,2	26 ± 2	25,8 ± 0,1	100
	Jun – E ₂	3,7 ± 0,1	5,7 ± 0,1	5,6 ± 0,1	9,3 ± 0,1	24 ± 1	28,0 ± 0,4	87
	Jul – E ₂	4,0 ± 0,2	5,8 ± 0,1	5,4 ± 0,4	8,6 ± 0,8	24 ± 2	28,2 ± 0,2	84
	Ago – E ₂	4,1 ± 0,1	5,6 ± 0,1	5,8 ± 0,1	8,5 ± 0,1	24 ± 1	25,8 ± 0,3	93
	Sep – E ₂	3,9 ± 0,1	5,9 ± 0,1	5,3 ± 0,5	9,8 ± 0,2	25 ± 2	25,9 ± 0,2	96
	Oct – E ₂	3,4 ± 0,2	6,2 ± 0,1	5,9 ± 0,1	11,2 ± 0,1	27 ± 1	25,0 ± 0,2	107
Fe	May – E ₁	0,16 ± 0,02	2,6 ± 0,1	0,70 ± 0,05	2,1 ± 0,1	5,6 ± 0,3	5,05 ± 0,04	110
	Jun – E ₁	0,12 ± 0,02	2,4 ± 0,2	0,81 ± 0,01	2,2 ± 0,3	5,5 ± 0,5	5,07 ± 0,01	109
	Jul – E ₁	0,16 ± 0,03	2,3 ± 0,1	0,90 ± 0,07	2,3 ± 0,1	5,7 ± 0,2	4,83 ± 0,03	117
	Ago – E ₁	0,14 ± 0,02	2,3 ± 0,3	0,62 ± 0,01	2,4 ± 0,2	5,5 ± 0,5	5,12 ± 0,06	108
	Sep – E ₁	0,14 ± 0,01	2,4 ± 0,1	0,71 ± 0,07	2,1 ± 0,1	5,3 ± 0,4	4,95 ± 0,03	108
	Oct – E ₁	0,13 ± 0,04	2,4 ± 0,4	0,73 ± 0,06	2,1 ± 0,4	5,3 ± 0,9	4,82 ± 0,01	111
	May – E ₂	0,015 ± 0,001	0,85 ± 0,07	0,70 ± 0,02	2,1 ± 0,6	3,6 ± 0,7	3,9 ± 0,1	93
	Jun – E ₂	0,036 ± 0,001	0,73 ± 0,01	0,63 ± 0,07	2,5 ± 0,1	3,9 ± 0,1	4,24 ± 0,06	91
	Jul – E ₂	0,026 ± 0,002	0,84 ± 0,04	0,73 ± 0,01	2,1 ± 0,5	3,7 ± 0,5	3,18 ± 0,04	116
	Ago – E ₂	0,018 ± 0,002	0,93 ± 0,04	0,70 ± 0,08	3,0 ± 0,1	4,7 ± 0,2	3,81 ± 0,06	122
	Sep – E ₂	0,017 ± 0,004	0,91 ± 0,05	0,68 ± 0,06	2,2 ± 0,4	3,8 ± 0,5	3,6 ± 0,1	105
	Oct – E ₂	0,015 ± 0,002	0,87 ± 0,01	0,69 ± 0,01	2,1 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,2 ± 0,2	114

* Concentraciones expresadas como:
 mg Kg⁻¹ para Zn y Co y %p/p para Fe
 $\bar{x} \pm \text{sdv}$, N = 2

Apéndice 7 (continuación). Concentración* de cada elemento por extracto en las muestras de sedimento del embalse Suata en el periodo mayo – octubre 2008

Elemento	Muestra	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Sumatoria	DT	%R
Mn	May – E ₁	798 ± 24	440 ± 32	63 ± 2	110 ± 18	1411 ± 76	1353 ± 9	104
	Jun – E ₁	893 ± 12	387 ± 14	68 ± 7	124 ± 21	1472 ± 54	1206 ± 18	122
	Jul – E ₁	853 ± 19	347 ± 25	60 ± 14	97 ± 7	1357 ± 65	1509 ± 21	90
	Ago – E ₁	857 ± 21	349 ± 51	62 ± 3	147 ± 9	1415 ± 84	1598 ± 6	89
	Sep – E ₁	807 ± 14	402 ± 18	64 ± 8	168 ± 24	1441 ± 64	1612 ± 20	89
	Oct – E ₁	845 ± 8	367 ± 20	63 ± 2	165 ± 27	1440 ± 57	1504 ± 7	96
	May – E ₂	820 ± 40	512 ± 16	48 ± 9	230 ± 27	1610 ± 92	1577 ± 2	102
	Jun – E ₂	840 ± 26	497 ± 21	49 ± 2	259 ± 10	1645 ± 59	1432 ± 12	115
	Jul – E ₂	814 ± 18	531 ± 39	42 ± 7	214 ± 18	1601 ± 82	1607 ± 25	100
	Ago – E ₂	886 ± 27	507 ± 19	47 ± 1	235 ± 23	1675 ± 70	1476 ± 14	113
Sep – E ₂	810 ± 9	497 ± 14	45 ± 7	234 ± 21	1586 ± 51	1418 ± 13	112	
Oct – E ₂	836 ± 17	412 ± 37	44 ± 2	216 ± 11	1508 ± 67	1387 ± 3	109	
Ti	May – E ₁	3,0 ± 0,1	6,4 ± 0,1	7,5 ± 0,6	9714 ± 154	9731 ± 155	9580 ± 11	102
	Jun – E ₁	2,5 ± 0,3	5,7 ± 0,3	6,7 ± 0,2	10142 ± 112	10157 ± 113	9120 ± 40	111
	Jul – E ₁	2,4 ± 0,1	5,5 ± 0,1	7,2 ± 0,1	10987 ± 124	11002 ± 124	11800 ± 324	93
	Ago – E ₁	2,5 ± 0,1	6,0 ± 0,4	7,5 ± 0,3	11057 ± 248	11073 ± 249	10210 ± 14	108
	Sep – E ₁	2,8 ± 0,2	6,1 ± 0,1	7,7 ± 0,1	10463 ± 236	10480 ± 236	9800 ± 218	107
	Oct – E ₁	2,6 ± 0,1	6,5 ± 0,1	8,0 ± 0,7	10214 ± 202	10231 ± 203	10300 ± 109	99
	May – E ₂	3,0 ± 0,2	6,7 ± 0,2	21 ± 4	12300 ± 149	12330 ± 153	12070 ± 11	102
	Jun – E ₂	2,8 ± 0,1	6,6 ± 0,1	19 ± 8	12041 ± 112	12069 ± 120	13300 ± 208	91
	Jul – E ₂	2,5 ± 0,5	6,1 ± 0,1	20 ± 1	10456 ± 108	10484 ± 109	11900 ± 204	88
	Ago – E ₂	2,7 ± 0,1	5,8 ± 0,1	21 ± 6	9874 ± 16	9904 ± 22	12300 ± 115	81
Sep – E ₂	2,8 ± 0,7	6,0 ± 0,1	23 ± 1	10520 ± 48	10552 ± 49	10550 ± 30	100	
Oct – E ₂	2,7 ± 0,1	6,2 ± 0,1	22 ± 7	10065 ± 57	10096 ± 64	10100 ± 212	100	
V	May – E ₁	1,02 ± 0,02	20 ± 2	2,3 ± 0,4	125 ± 6	148 ± 8	155,6 ± 0,3	95
	Jun – E ₁	0,69 ± 0,04	22 ± 1	2,5 ± 0,6	126 ± 21	151 ± 23	148 ± 1	102
	Jul – E ₁	0,59 ± 0,02	24 ± 7	2,8 ± 0,1	129 ± 7	156 ± 14	154 ± 7	101
	Ago – E ₁	0,93 ± 0,06	24 ± 1	2,9 ± 0,7	132 ± 13	160 ± 15	156 ± 1	103
	Sep – E ₁	0,85 ± 0,09	27 ± 5	2,6 ± 0,1	138 ± 6	169 ± 12	153 ± 2	110
	Oct – E ₁	0,84 ± 0,02	26 ± 1	2,8 ± 0,4	127 ± 10	157 ± 12	147 ± 4	107
	May – E ₂	0,78 ± 0,01	10 ± 1	7,6 ± 0,2	132 ± 21	151 ± 22	146,9 ± 0,2	103
	Jun – E ₂	0,73 ± 0,02	11 ± 4	7,8 ± 0,1	137 ± 8	157 ± 12	157 ± 3	100
	Jul – E ₂	0,76 ± 0,07	12 ± 1	7,4 ± 0,3	136 ± 6	156 ± 7	152 ± 6	103
	Ago – E ₂	0,78 ± 0,02	11 ± 3	7,1 ± 0,1	142 ± 16	161 ± 19	151 ± 0,2	106
Sep – E ₂	0,92 ± 0,04	11 ± 1	7,2 ± 0,8	141 ± 11	160 ± 13	149,1 ± 0,3	107	
Oct – E ₂	0,75 ± 0,06	11 ± 2	7,1 ± 0,1	131 ± 19	150 ± 22	142 ± 1	105	

*_Concentraciones expresadas como mg Kg⁻¹
 $\bar{x} \pm \text{sdv}$, N = 2

Apéndice 7 (continuación). Concentración* de cada elemento por extracto en las muestras de sedimento del embalse Suata en el periodo mayo – octubre 2008

Elemento	Muestra	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Sumatoria	DT	%R
Ca	May – E ₁	1,4 ± 0,1	0,12 ± 0,03		0,16 ± 0,04	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,2	95
	Jun – E ₁	1,7 ± 0,4	0,25 ± 0,07		0,17 ± 0,04	2,1 ± 0,5	2,1±0,3	99
	Jul – E ₁	1,9 ± 0,1	0,25 ± 0,04		0,19 ± 0,01	2,3 ± 0,2	2,3±0,2	100
	Ago – E ₁	1,9 ± 0,2	0,20 ± 0,01		0,21 ± 0,06	2,3 ± 0,3	2,8±0,1	81
	Sep – E ₁	2,0 ± 0,1	0,15 ± 0,06		0,13 ± 0,07	2,2 ± 0,2	2,6±0,2	86
	Oct – E ₁	2,0 ± 0,3	0,16 ± 0,01		0,16 ± 0,01	2,3 ± 0,4	2,3±0,1	99
	May – E ₂	1,4 ± 0,1	0,24 ± 0,07		0,15 ± 0,01	1,8 ± 0,2	1,73±0,06	102
	Jun – E ₂	1,0 ± 0,4	0,16 ± 0,01		0,20 ± 0,02	1,3 ± 0,5	1,4±0,1	96
	Jul – E ₂	1,5 ± 0,1	0,17 ± 0,09		0,12 ± 0,01	1,7 ± 0,2	1,67±0,07	105
	Ago – E ₂	1,7 ± 0,2	0,13 ± 0,08		0,20 ± 0,01	2,0 ± 0,3	1,92±0,05	104
	Sep – E ₂	1,4 ± 0,3	0,13 ± 0,04		0,15 ± 0,03	1,7 ± 0,4	1,62±0,08	103
	Oct – E ₂	1,5 ± 0,1	0,13 ± 0,01		0,18 ± 0,04	1,8 ± 0,2	1,7±0,1	105
Mg	May – E ₁	0,15 ± 0,02	0,11 ± 0,08	0,0051± 0,0007	0,045± 0,002	0,3 ± 0,1	0,31±0,01	98
	Jun – E ₁	0,14 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,0028± 0,0009	0,099± 0,006	0,33 ± 0,03	0,34±0,02	98
	Jul – E ₁	0,14 ± 0,03	0,09 ± 0,04	0,0024± 0,0005	0,102± 0,001	0,33 ± 0,07	0,35±0,03	93
	Ago – E ₁	0,15 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,0081± 0,0001	0,126± 0,001	0,37 ± 0,02	0,38±0,02	99
	Sep – E ₁	0,14 ± 0,07	0,10 ± 0,07	0,0034± 0,0002	0,090± 0,003	0,3 ± 0,1	0,33±0,03	99
	Oct – E ₁	0,13 ± 0,04	0,11 ± 0,01	0,0057± 0,0003	0,092± 0,001	0,34 ± 0,06	0,32±0,02	107
	May – E ₂	0,10 ± 0,01	0,085± 0,001	0,0026± 0,0004	0,012± 0,001	0,20 ± 0,01	0,19±0,04	104
	Jun – E ₂	0,11 ± 0,02	0,015± 0,001	0,0056± 0,0004	0,0012± 0,002	0,14 ± 0,02	0,13±0,02	104
	Jul – E ₂	0,10 ± 0,01	0,018± 0,003	0,0061± 0,0001	0,035± 0,001	0,16 ± 0,02	0,15±0,01	108
	Ago – E ₂	0,12 ± 0,03	0,087± 0,001	0,0064± 0,0006	0,011± 0,002	0,22 ± 0,03	0,19±0,01	117
	Sep – E ₂	0,12 ± 0,01	0,054± 0,001	0,0021± 0,0003	0,0014± 0,001	0,17 ± 0,02	0,16±0,01	108
	Oct – E ₂	0,10 ± 0,04	0,086± 0,004	0,0036± 0,0001	0,0016± 0,004	0,19 ± 0,05	0,21±0,02	92
Al	May – E ₁		0,34 ± 0,01	0,23 ± 0,04	3,5 ± 0,06	4,1 ± 0,1	4,02±0,05	102
	Jun – E ₁		0,15 ± 0,02	0,23 ± 0,03	3,2 ± 0,01	3,6 ± 0,1	3,7±0,1	98
	Jul – E ₁		0,30 ± 0,02	0,75 ± 0,01	2,6 ± 0,02	3,6 ± 0,1	3,9±0,2	93
	Ago – E ₁		0,28 ± 0,01	0,21 ± 0,01	2,8 ± 0,01	3,31 ± 0,03	3,21±0,04	102
	Sep – E ₁		0,25 ± 0,01	0,21 ± 0,02	2,9 ± 0,03	3,4 ± 0,1	3,1±0,1	108
	Oct – E ₁		0,31 ± 0,08	0,24 ± 0,01	2,5 ± 0,01	3,0 ± 0,1	3,06±0,04	98
	May – E ₂		0,40 ± 0,04	0,47 ± 0,04	2,5 ± 0,01	3,4 ± 0,1	3,53±0,03	97
	Jun – E ₂		0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,01	2,9 ± 0,04	3,3 ± 0,1	3,08±0,06	109
	Jul – E ₂		0,31 ± 0,03	0,28 ± 0,03	2,7 ± 0,01	3,3 ± 0,1	3,12±0,03	104
	Ago – E ₂		0,31 ± 0,01	0,19 ± 0,01	2,6 ± 0,07	3,1 ± 0,1	2,4±0,1	128
	Sep – E ₂		0,29 ± 0,05	0,23 ± 0,02	1,9 ± 0,01	2,4 ± 0,1	2,18±0,02	110
	Oct – E ₂		0,18 ± 0,01	0,25 ± 0,01	2,1 ± 0,08	2,5 ± 0,1	2,15±0,07	115

*_Concentraciones expresadas como %p/p
 $\bar{x} \pm s_{dv}$, N = 2

Apéndice 7 (continuación). Concentración* de cada elemento por extracto en las muestras de sedimento del embalse Suata en el periodo mayo – octubre 2008

Elemento	Muestra	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Sumatoria	DT	%R
Si	May – E ₁	0,051 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,21 ± 0,04	16,5 ± 0,5	17,0 ± 0,5	17,3 ± 0,3	98
	Jun – E ₁	0,045 ± 0,02	0,21 ± 0,07	0,29 ± 0,01	14,1 ± 0,1	14,6 ± 0,2	15,6 ± 0,5	94
	Jul – E ₁	0,049 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,32 ± 0,07	17,0 ± 0,7	17,5 ± 0,8	17,5 ± 0,3	100
	Ago – E ₁	0,043 ± 0,03	0,18 ± 0,04	0,21 ± 0,01	17,0 ± 0,1	17,4 ± 0,1	17,1 ± 0,6	102
	Sep – E ₁	0,048 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,27 ± 0,08	16,7 ± 0,8	17,2 ± 0,9	17,2 ± 0,5	100
	Oct – E ₁	0,058 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,26 ± 0,01	15,9 ± 0,2	16,4 ± 0,2	16,3 ± 0,3	101
	May – E ₂	0,021 ± 0,05	0,12 ± 0,01	0,27 ± 0,07	15,9 ± 0,1	16,3 ± 0,2	16,4 ± 0,5	100
	Jun – E ₂	0,023 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,25 ± 0,01	14,6 ± 0,3	15,1 ± 0,3	14,3 ± 0,2	105
	Jul – E ₂	0,024 ± 0,04	0,29 ± 0,01	0,31 ± 0,01	15,9 ± 0,3	16,5 ± 0,4	16,3 ± 0,2	101
	Ago – E ₂	0,018 ± 0,08	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,06	15,5 ± 0,1	15,9 ± 0,2	16,8 ± 0,3	95
Sep – E ₂	0,020 ± 0,01	0,21 ± 0,03	0,26 ± 0,04	14,7 ± 0,4	15,2 ± 0,5	16,1 ± 0,4	94	
Oct – E ₂	0,024 ± 0,04	0,17 ± 0,01	0,21 ± 0,01	15,1 ± 0,1	15,5 ± 0,2	15,8 ± 0,2	98	

*_Concentraciones expresadas como %p/p
 $\bar{x} \pm \text{sdv}$, N = 2

Apéndice 8. Distribución porcentual de cada elemento en las fracciones de extracción secuencial de los sedimentos en las estaciones E₁ y E₂, durante el período mayo-octubre 2008.

Tabla 1. Estación E₁

Elemento	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Hg			33	67
Cd	13	37	22	28
Cr	11	14	18	57
Cu	3	26	44	27
Ni	17	27	18	38
Pb		80	20	
Zn	58	30	4	7
Co	16	28	19	37
Fe	3	43	14	40
Mn	59	27	5	9
Ti				100
V	1	15	2	82
Ca	83	9		8
Mg	42	29	1	28
Al		7	9	84
Si		1	2	97

Tabla 2. Estación E₂

Elemento	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Hg			38	62
Cd	5	30	24	41
Cr	10	15	18	57
Cu	2	25	44	29
Ni	14	28	20	38
Pb		78	22	
Zn	47	39	5	10
Co	16	24	23	37
Fe	1	21	17	61
Mn	52	31	3	14
Ti				100
V		7	5	88
Ca	80	10		10
Mg	60	29	3	8
Al		10	9	81
Si		1	2	97

Apéndice 9. Parámetros fisicoquímicos del embalse y concentraciones* de los elementos en las muestras de agua

Muestreo	Estación	Muestra	Prof. (m)	Temp. (°C)	OD (mg/L)	Cond. (µS/cm)	pH	Transparencia (m)	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Hg
MAY 2008	E1	1	0	25,50	7,05	691	8,8	0,6	1,3 ± 0,2	<LD	8,26 ± 0,05	2,25 ± 0,07	2,5 ± 0,1	3,4 ± 0,1
		2	2	25,30	6,86	691	8,9	---	1,4 ± 0,1	0,18 ± 0,01	3,7 ± 0,1	0,12 ± 0,02	1,59 ± 0,05	5,3 ± 0,2
	E2	3	0	26,00	8,55	674	9,0	0,6	<LD	<LD	2,1 ± 0,3	<LD	1,0 ± 0,2	3,3 ± 0,1
		4	3	25,90	7,90	674	9,0	---	0,9 ± 0,0	<LD	2,5 ± 0,1	0,20 ± 0,01	1,16 ± 0,05	18,4 ± 0,3
JUN 2008	E1	5	0	25,70	7,80	687	8,8	0,5	0,9 ± 0,3	<LD	2,7 ± 0,9	0,4 ± 0,3	0,7 ± 0,4	11,6 ± 0,4
		6	2	25,30	6,96	692	8,8	---	1,2 ± 0,2	<LD	3,9 ± 0,2	<LD	0,85 ± 0,02	12,0 ± 0,1
	E2	7	0	27,50	9,78	629	8,8	0,5	0,89 ± 0,05	<LD	2,6 ± 0,2	<LD	1,23 ± 0,05	15,1 ± 0,3
		8	3	25,60	6,96	639	8,7	---	1,8 ± 0,6	0,034 ± 0,009	5 ± 1	0,07 ± 0,04	3,2 ± 0,8	6,6 ± 0,7
JUL 2008	E1	9	0	25,30	6,02	661	8,7	0,3	1,2 ± 0,2	0,015 ± 0,004	2,9 ± 0,8	0,31 ± 0,06	1,4 ± 0,2	7,4 ± 0,2
		10	2	25,10	5,55	664	8,7	---	1,04 ± 0,05	<LD	2,7 ± 0,4	0,12 ± 0,03	1,50 ± 0,08	17,4 ± 0,2
	E2	11	0	26,50	8,46	612	8,9	0,3	1,4 ± 0,5	<LD	3,8 ± 0,4	0,36 ± 0,08	2,6 ± 0,3	16,5 ± 0,1
		12	3	26,00	7,71	621	9,0	---	1,1 ± 0,2	<LD	3,2 ± 0,4	0,4 ± 0,2	1,9 ± 0,4	19,6 ± 0,6
AGO 2008	E1	13	0	25,60	4,61	649	8,9	0,3	2,4 ± 0,8	<LD	4,1 ± 0,6	0,18 ± 0,09	1,7 ± 0,3	21,8 ± 0,4
		14	2	25,40	2,82	650	8,7	---	1,54 ± 0,05	<LD	3,2 ± 0,7	0,23 ± 0,04	1,5 ± 0,1	12,6 ± 0,2
	E2	15	0	26,70	8,46	634	9,0	0,3	4,5 ± 0,3	0,043 ± 0,004	8,3 ± 0,4	0,7 ± 0,1	4,3 ± 0,3	15,3 ± 0,1
		16	3	26,40	8,08	638	9,0	---	1,4 ± 0,5	<LD	5 ± 1	2 ± 2	2,1 ± 0,6	11,3 ± 0,6
SEP 2008	E1	17	0	27,80	4,89	615	8,7	0,3	2,1 ± 0,6	<LD	5,7 ± 0,3	1,24 ± 0,02	2,1 ± 0,4	14,5 ± 0,1
		18	2	27,00	3,38	620	8,7	---	1,3 ± 0,1	<LD	4,2 ± 0,6	1,4 ± 0,2	1,9 ± 0,2	9,5 ± 0,1
	E2	19	0	28,60	11,09	611	9,3	0,2	<LD	<LD	3 ± 0	1,52 ± 0,08	1,6 ± 0,1	10,9 ± 0,9
		20	3	27,40	3,48	622	9,0	---	0,9 ± 0,5	<LD	3 ± 1	1,6 ± 0,5	1,9 ± 0,8	14,1 ± 0,6
OCT 2008	E1	21	0	26,90	4,51	629	8,3	0,3	<LD	<LD	3,4 ± 0,9	1,7 ± 0,5	1,6 ± 0,6	12,8 ± 0,3
		22	3	26,00	1,13	630	8,1	---	2 ± 0	0,039 ± 0,002	4,5 ± 0,2	1,84 ± 0,06	3,61 ± 0,05	13,0 ± 0,1
	E2	23	0	28,90	11,84	624	8,5	0,3	<LD	<LD	3,09 ± 0,05	1,29 ± 0,08	1,8 ± 0,1	15,3 ± 0,8
		24	3	26,40	4,70	634	8,3	---	0,9 ± 0,3	<LD	3,1 ± 0,4	1,41 ± 0,06	1,7 ± 0,2	14,3 ± 0,1

*Las concentraciones están expresadas en µg L⁻¹ para todos los elementos, excepto para el Hg que se expresa como ng L⁻¹.
X ± sdv, N = 2

Apéndice 10. Resultado del análisis de correlaciones múltiples aplicado a los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones de los elementos obtenidas en las muestras de agua del embalse Suata, empleando el coeficiente de Spearman.

	Muestreo	Estación	Profundidad	T	OD	Conductividad	pH	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Hg
Muestreo		0,0000	0,0000	0,5828	-0,3755	-0,6738	-0,4328	-0,023	-0,0993	0,2895	0,6229	0,3972	0,2609
		24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
		1,0000	1,0000	0,0052	0,0717	0,0012	0,0379	0,912	0,6341	0,1650	0,0028	0,0568	0,2108
Estación	0,0000		0,2357	0,5007	0,6323	-0,3795	0,4846	-0,3995	-0,1017	-0,2593	-0,006	0,199	0,1867
	24		24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	1,0000		0,2583	0,0163	0,0024	0,0687	0,0201	0,0553	0,6257	0,2137	0,9769	0,3399	0,3706
Profundidad	0,0000	0,2357		-0,2232	-0,3321	0,0809	0,0463	0,1612	0,0519	0,1251	0,0298	0,1137	0,0369
	24	24		24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	1,0000	0,2583		0,2844	0,1112	0,6979	0,8244	0,4394	0,8033	0,5486	0,8862	0,5856	0,8595
T	0,5828	0,5007	-0,2232		0,2844	-0,8232	0,077	-0,349	-0,2828	0,0371	0,4472	0,3263	0,2084
	24	24	24		24	24	24	24	24	24	24	24	24
	0,0052	0,0163	0,2844		0,1725	0,0001	0,7118	0,0941	0,1749	0,8588	0,032	0,1176	0,3176
OD	-0,3755	0,6323	-0,3321	0,2844		-0,0333	0,5232	-0,463	-0,1139	-0,3536	-0,203	-0,1268	0,0141
	24	24	24	24		24	24	24	24	24	24	24	24
	0,0717	0,0024	0,1112	0,1725		0,8731	0,0121	0,0264	0,5848	0,0899	0,3304	0,5431	0,9459
Conductividad	-0,6738	-0,3795	0,0809	-0,8232	-0,0333		0,01	0,0654	0,1942	-0,1922	-0,4146	-0,4983	-0,3472
	24	24	24	24	24		24	24	24	24	24	24	24
	0,0012	0,0687	0,6979	0,0001	0,8731		0,9618	0,7537	0,3516	0,3566	0,0468	0,0169	0,0959
pH	-0,4328	0,4846	0,0463	0,077	0,5232	0,0100		-0,1439	-0,1123	-0,2168	-0,1284	-0,0706	0,0627
	24	24	24	24	24	24		24	24	24	24	24	24
	0,0379	0,0201	0,8244	0,7118	0,0121	0,9618		0,4901	0,5902	0,2984	0,5379	0,735	0,7636

Apéndice 10 (Continuación). Resultado del análisis de correlaciones múltiples aplicado a los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones de los elementos obtenidas en las muestras de agua del embalse Suata, empleando el coeficiente de Spearman.

	Muestreo	Estación	Profundidad	T	OD	Conductividad	pH	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Hg
Pb	-0,0230	-0,3995	0,1612	-0,349	-0,463	0,0654	-0,1439		0,3744	0,7808	-0,009	0,5105	0,0195
	24	24	24	24	24	24	24		24	24	24	24	24
	0,9120	0,0553	0,4394	0,0941	0,0264	0,7537	0,4901		0,0726	0,0002	0,9657	0,0144	0,9256
Cd	-0,0993	-0,1017	0,0519	-0,2828	-0,1139	0,1942	-0,1123	0,3744		0,2778	-0,1018	0,3263	-0,2517
	24	24	24	24	24	24	24	24		24	24	24	24
	0,6341	0,6257	0,8033	0,1749	0,5848	0,3516	0,5902	0,0726		0,1827	0,6255	0,1176	0,2273
Ni	0,2895	-0,2593	0,1251	0,0371	-0,3536	-0,1922	-0,2168	0,7808	0,2778		0,3282	0,7203	-0,0867
	24	24	24	24	24	24	24	24	24		24	24	24
	0,165	0,2137	0,5486	0,8588	0,0899	0,3566	0,2984	0,0002	0,1827		0,1155	0,0006	0,6775
Cr	0,6229	-0,006	0,0298	0,4472	-0,203	-0,4146	-0,1284	-0,009	-0,1018	0,3282		0,5454	-0,0819
	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24		24	24
	0,0028	0,9769	0,8862	0,032	0,3304	0,0468	0,5379	0,9657	0,6255	0,1155		0,0089	0,6945
Cu	0,3972	0,199	0,1137	0,3263	-0,1268	-0,4983	-0,0706	0,5105	0,3263	0,7203	0,5454		0,1041
	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24		24
	0,0568	0,3399	0,5856	0,1176	0,5431	0,0169	0,735	0,0144	0,1176	0,0006	0,0089		0,6175
Hg	0,2609	0,1867	0,0369	0,2084	0,0141	-0,3472	0,0627	0,0195	-0,2517	-0,0867	-0,0819	0,1041	
	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	
	0,2108	0,3706	0,8595	0,3176	0,9459	0,0959	0,7636	0,9256	0,2273	0,6775	0,6945	0,6175	

Nota: Esta tabla muestra el intervalo de correlaciones de Spearman entre cada par de variables. Estos coeficientes de correlación oscilan entre -1 y +1 y miden la fuerza de la asociación entre las variables. En contraste con las correlaciones de Pearson, los coeficientes de Spearman se calculan a partir de las filas de los valores de los datos y no a partir de los valores propios. En consecuencia, son menos sensibles a resultados anómalos. También se indica el número de pares de valores de datos utilizados para calcular cada coeficiente, que en este caso fue 24. El tercer número en cada lugar de la tabla es un valor-P que dan las pruebas de significación estadística de la estimación de correlaciones. Valores-P por debajo de 0,05 indican estadísticamente una correlación significativa diferente de cero, a un 95% de confianza.

Apéndice 11. Características de los peces recolectados en el Embalse Suata y concentraciones* de los elementos determinados en las muestras de músculo (M) e hígado (H) de cada ejemplar

Muestreo	Ejemplar	Peso (g)	Talla (cm)	Sexo	Especie	Muestra	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Hg
MAY 2008	1	1200	30,0	M	<i>Hoplias malabaricus</i>	M1	<LD	0,0025 ± 0,0005	0,08±0,04	0,13±0,02	1,1 ± 0,4	0,007 ± 0,001
						H1	0,4 ± 0,1	0,087± 0,007	0,22 ± 0,05	0,19 ± 0,07	2,07 ± 0,02	0,035 ± 0,003
JUN 2008	2	1050	42,0	M	<i>Hoplias malabaricus</i>	M2	<LD	0,004 ± 0,001	0,20 ± 0,04	3,0 ± 0,1	1,39 ± 0,01	0,029 ± 0,005
						H2	0,21 ± 0,01	0,128 ± 0,005	0,14 ± 0,03	0,11 ± 0,02	17,0 ± 0,4	0,0847 ± 0,0005
JUL 2008	3	1600	45,0	H	<i>Hoplias malabaricus</i>	M3	<LD	0,005 ± 0,001	0,06 ± 0,01	1,38 ± 0,08	0,69 ± 0,06	0,027 ± 0,003
						H3	0,30 ± 0,08	0,050 ± 0,003	0,14 ± 0,02	0,11 ± 0,02	2,94 ± 0,01	0,0111 ± 0,0005
JUL 2008	4	1500	43,0	M	<i>Hoplias malabaricus</i>	M4	<LD	0,005 ± 0,001	0,07 ± 0,01	0,29 ± 0,01	1,2 ± 0,5	0,011 ± 0,002
						H4	0,18 ± 0,06	0,086 ± 0,002	0,11 ± 0,07	0,11 ± 0,02	8,33 ± 0,03	0,044 ± 0,003

*Las concentraciones están expresadas en mg Kg⁻¹ seco
 $\bar{X} \pm \text{sdv}$, N = 3

