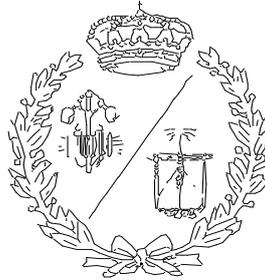


**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Máster

**Evaluación de la contaminación por
metales pesados en sedimentos y suelos de
la Reserva Biológica Limoncocha –
Ecuador mediante índices de polución.**

**(Assessment of heavy metals contamination
in sediments and soils of Biological Reserve
Limoncocha – Ecuador by pollution indices)**

**Para acceder al Título de
MÁSTER UNIVERSITARIO EN INVESTIGACIÓN EN
INGENIERIA INDUSTRIAL**

Autor: Juan Cabrera Drouet

Julio 2018

Contenido

CAPITULO I	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Contaminación de metales en sedimentos y suelos, importancia del estudio.	1
1.2 Valores de fondo de metales en sedimentos y suelos.	3
1.3 Aspectos legales de contenido en metales para suelos y sedimentos.	4
1.4 Sediment Quality Guidelines (SQG) para metales en agua dulce	5
1.5 Índices de calidad para la determinación de contaminación por metales en sedimentos y suelos.	9
1.6 Especiación de metales en sedimentos y suelos - Método de extracción secuencial. 10	
1.7 Análisis estadístico de la concentración de metales en suelos y sedimentos	11
1.8 La Reserva Biológica Limoncocha (RBL) y antecedentes de caracterización.	12
1.9 Objetivos de la investigación.	13
CAPITULO II	14
2. METODOLOGÍA	14
2.1 Descripción de la zona - Reserva Biológica Limoncocha (RBL)	14
2.1.1 Hidrología	15
2.1.2 Precipitación y temperatura	15
2.1.3 Geología – Hidrogeología	16
2.1.4 Densidad poblacional	19
2.1.5 Actividades económicas	19
2.2 Metodología de campo	19
2.2.1 Puntos de muestreo	19
2.2.2 Procedimiento de toma de muestras de sedimentos y suelos	21
2.2.3 Metodologías para obtención de valores de fondo	23
2.3 Análisis físico-químico y determinación de contenido total de metales	23
2.4 Procedimiento de extracción secuencial BCR	24
2.5 Índices de polución para la determinación de la contaminación en sedimentos y suelos 25	
2.5.1 Índices de polución basados en la relación entre el contenido total del metal y su valor de fondo	26
2.5.1.1 Índice de geoacumulación (<i>I_{geo}</i>)	26
2.5.1.2 Factor de enriquecimiento (<i>EF</i>)	26

2.5.1.3	Pollution load index (<i>PLI</i>).....	27
2.5.1.4	Modified degree of contamination (<i>mCd</i>)	28
2.5.2	Índices de contaminación basados en la movilidad y especiación del metal.....	29
2.5.2.1	Factor de contaminación individual (<i>ICF</i>) y Factor de contaminación global (<i>GCF</i>) 29	
2.5.2.2	Risk Assessment Code (<i>RAC</i>)	29
2.5.3	Índices de contaminación basados en la toxicidad del metal.....	30
2.5.3.1	Riesgo potencial ecológico (<i>RI</i>).....	30
2.5.4	Índices de calidad para la determinación de contaminación en sedimentos compuestos.....	31
2.5.4.1	Modified Risk Assessment Code (<i>mRAC</i>)	31
2.5.4.2	Toxic Units (TU)	31
CAPITULO III	34
3.	RESULTADOS	34
3.1	Análisis comparativo del contenido total de metales en sedimentos y suelos en estudios previos realizados por continentes y en zonas protegidas	34
3.1.1	Por continentes	34
3.1.2	Por zonas protegidas	37
3.2	Análisis del uso de Índices de contaminación para la determinación de contaminación por metales en sedimentos y suelos en estudios de zonas protegidas y Latinoamérica.	40
3.3	Análisis de concentraciones de metales en muestras de sedimentos y suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha.....	42
3.3.1	Propiedades físicas de sedimentos y suelos	42
3.3.2	Concentraciones totales.....	43
3.3.3	Concentraciones de fondo	44
3.4	Comparativa de concentraciones obtenidas de suelo y sedimento con SQG y criterios legales.....	45
3.4.1	Comparativa con SQG	45
3.4.2	Comparativa con criterios legales	46
3.5	Aplicación de índices	48
3.5.1	Interpretación de contaminación basados en la relación entre el contenido total de metal y su valor de fondo.....	48
3.5.1.1	Interpretación de índices de contaminación basados en la toxicidad del metal.....	54
3.5.1.2	Interpretación de índices de contaminación compuestos.....	55
CAPITULO IV	57
4.	CONCLUSIONES.....	57
CAPITULO V	59
5.	REFERENCIAS.....	59

CAPITULO VI	69
6. Anexo	69

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación de metales en sedimentos y suelos, importancia del estudio.

Actualmente los ecosistemas son expuestos a una gran carga de sustancias que provienen del desarrollo urbano e industrial del ser humano. Cantidades importantes de residuos y sustancias contaminantes son vertidas al ecosistema generalmente sin algún tratamiento, lo que contribuye a incrementar drásticamente la concentración de sustancias provocando impactos y presiones sobre el medioambiente.

Las sustancias contaminantes pueden introducirse de forma antropogénica en los cuerpos de agua terrestre a través de deposición atmosférica como por vertidos tratados y/o sin tratar de aguas residuales y de residuos sólidos. Estas fuentes de procedencia pueden ser tanto de tipo fijo como difuso y corresponder a fuentes puntuales, lineales o superficiales. Así como existen fuentes antropogénicas de contaminación, también ciertas sustancias se introducen al medio de carácter natural a través de procesos geoquímicos como la erosión de rocas o reacciones biológicas de transformación; este ingreso de sustancias constituye y caracteriza las propiedades naturales del medio (Chon et al., 2010; Ferrier y Jenkins, 2010).

Dentro de las sustancias antropogénicas contaminantes que ingresan en el medio acuático es de destacar los metales. Estos llegan principalmente por efluentes generados a partir de minería, actividades petroleras, descargas industriales y urbanas. En el ingreso difuso de metales, destacan los elementos provenientes de sistemas de producción agraria extensiva en forma de pesticidas (Ghrefat y Yusuf, 2006; Krupadam et al., 2006; Cáceres et al 2013).

El comportamiento ambiental de los metales depende críticamente de su forma química influyendo en la biodisponibilidad y toxicidad para los organismos. Así mismo las características del medio receptor tanto acuoso (pH, potencial redox, materia orgánica, presencia de otros compuestos y su especiación) como sólido (pH, potencial redox, humedad, tamaño de partícula, contenido en materia orgánica), condicionan la movilidad de los metales en la interfase agua/sedimento. Así, los metales pueden estar implicados en una compleja serie de fenómenos físico-químicos como adsorción-desorción, precipitación, solubilización, floculación y quelación entre otros (Cáceres et al., 2013).

Los metales al encontrarse en los componentes ambientales sufren diversas modificaciones físicas y químicas que los hacen estar en diferente grado de disponibilidad bajo diversos tipos de especiación como iones libres, compuestos de sales metálicas solubles o insolubles, óxidos metálicos, carbonatos e hidróxidos. Al tener contacto con el agua, parte de los metales pesados son movilizados por las corrientes (advección, difusión) o disueltos en diferente medida, mientras que otra porción se almacena en los componentes ambientales como suelo y sedimento por precipitación y absorción (Geffard et al., 2002; Zaaboub et al., 2015).

Los componentes ambientales sedimento y suelo pueden verse afectados por la introducción de metales tanto directamente como a través del agua en contacto con el medio sólido. El sedimento comprende una matriz de minerales de arcilla, detritos, silicatos y partículas orgánicas e inorgánicas, siendo este de carácter relativamente heterogéneo en términos de características físicas, químicas y biológicas (Wu et al., 2011). El suelo, al igual que el sedimento, comprende una matriz de materiales heterogéneos, sin embargo, promueve el crecimiento de plantas y protege a las cuencas hidrográficas mediante la regulación de la infiltración (Sims et al., 1997; Bünemann et al., 2018).

Sedimento y suelo pueden actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación de metales. Por modificaciones químicas que se dan en los cuerpos de agua como cambios de pH, variación del potencial redox, contenido de oxígeno disuelto o presencia de quelatos orgánicos, los metales pesados contenidos en sedimentos pueden ser liberados a la columna de agua. Así mismo se pueden dar movilizaciones de metales por mecanismos físicos como la agitación y removilización tanto humana como natural (Pejman et al., 2015). Por lo tanto, el contenido de metales en sedimento y suelo refleja la calidad de los sistemas medioambientales en su conjunto.

Al actuar como captadores potenciales de contaminantes, los sedimentos con los metales albergados, pueden llegar a ser extremadamente dañinos para los ambientes acuáticos y en particular para los organismos bénticos que están en contacto directo con suelo y sedimento. La intensidad de contaminación tiene gran impacto en su supervivencia, incluso llegando a acumularse sobre sus tejidos, implicando el ingreso de metales sobre la cadena alimentaria y amenazando a la salud del ecosistema entero a través de fenómenos de bioacumulación y biomagnificación (Xiao et al., 2015; Bastami et al., 2014; Bodin et al., 2013; Ke et al., 2017).

Las áreas protegidas con alguna figura de protección medioambiental como por ejemplo Parques (Natural, Rural, Periurbano Regional, Nacional) y Reservas (Nacional, Natural, de la Biosfera, Biológica), en particular los lagos, no están exentas de verse afectadas directa o

indirectamente por fuentes de contaminación antropogénicas y naturales de metales, tanto en sedimentos como en suelos adyacentes.

Según la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza (UICN), se define el término área protegida como: "un espacio geográfico claramente definido, reconocido y administrado, a través de medios legales u otros medios efectivos, para lograr la conservación a largo plazo de la naturaleza con sus servicios ecosistémicos asociados y culturales" (Dudley, 2008).

Las áreas protegidas han crecido exponencialmente particularmente en las economías en desarrollo como lo son los países de América Latina. Actualmente en la región existen aproximadamente 6309 zonas protegidas, las cuales cubren el 12 % del total de su superficie y su crecimiento poblacional implica riesgos en la biodiversidad de sus zonas protegidas (Rodríguez – Jorquera et al., 2016).

Rodríguez – Jorquera et al (2018) afirma que en la actualidad no existen suficientes estimaciones que permitan establecer el impacto de la contaminación química sobre la biodiversidad en áreas protegidas de Latinoamérica, siendo los ecosistemas acuáticos son los más vulnerables en términos de preservación.

Ecuador posee un área total de 283560 km², donde existen 126 áreas protegidas que cubren el 25 % de su superficie y según la base de datos de Environmental Justice Organisations, Liabilities and Trade (EJLOT) por detrás de Colombia, presenta mayores casos de contaminación química en áreas protegidas dentro de Latinoamérica (Rodríguez – Jorquera et al., 2016); por lo tanto la cuantificación y determinación de la contaminación por metales es un aspecto fundamental para la gestión y preservación de un área protegida tal como lo es el Lago Limoncocha y su reserva.

1.2 Valores de fondo de metales en sedimentos y suelos.

De acuerdo a OSPAR (2008), los valores de contaminación de fondo son: "las concentraciones de contaminantes en un sitio prístino o remoto basado en datos contemporáneos o históricos". Estos valores están definidos en función a sus propiedades, ubicación y distribución de su geoquímica, representando así la variación natural del componente analizado en un área específica que no está influenciada por procesos antrópicos como procesos de formación química (diagenéticos) y / o de contaminación antropogénica (Filzmoser et al., 2005).

Por lo tanto, la determinación y cuantificación de valores de fondo en suelos y sedimentos constituye una herramienta fundamental para el logro de gestiones medioambientales, estimar contribuciones antropogénicas, fines legales, determinar las extensiones regionales de contaminación y para medir inventarios de carga contaminante. Las metodologías utilizadas para diferenciar entre concentraciones antropogénicas y de fondo pueden dividirse en técnicas empíricas (o geoquímicas, o determinísticas) y estadísticas (Birch, 2017).

Dependiendo la circunstancia, el fondo puede ser definido como nivel natural, nivel preindustrial o nivel preoperativo. El nivel natural es la concentración de un elemento en una región sujeta a actividad humana, donde no se puede diferenciar un sitio prístino. El nivel preindustrial es la concentración de un elemento en el medio ambiente antes del inicio de una actividad humana significativa y el nivel preoperativo es la concentración de un elemento antes de que empiece una actividad específica, pudiendo esta ser industrial o de urbanización (Birch, 2017).

De acuerdo a Birch (2016), en la actualidad es muy utilizado el término “nivel previo al asentamiento”, el cual es la concentración de un elemento en un área donde ya habían tenido lugar periodos considerables de ocupación humana sin o con poca influencia sobre el componente a ser estudiado. Este nivel es muy aplicado en tierras del “nuevo mundo” como Norte y Sur América, Australia y regiones de África entre otras.

1.3 Aspectos legales de contenido en metales para suelos y sedimentos.

En la tabla 1 se muestran valores máximos de metales en suelos planteados por el Ministerio del Ambiente de Ecuador. En cuanto a sedimentos, no existen límites máximos para concentraciones de metales.

Tabla 1: Concentraciones máximas permisibles para suelos en Ecuador (Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2015).

Metal (mg/kg d.w) *	Suelo (mg/kg)
Cadmio (Cd)	0,50
Cobre (Cu)	25
Cromo (Cr)	54
Mercurio (Hg)	0,10
Níquel (Ni)	19
Plomo (Pb)	19
Zinc (Zn)	60

*(mg/kg d.w): Concentración de metal en base seca

1.4 Sediment Quality Guidelines (SQG) para metales en agua dulce

En la actualidad debido a procesos de descargas industriales y / o urbanas, los sedimentos actúan como fuente de contaminación para macroinvertebrados y organismos de niveles tróficos más altos. Desde la perspectiva de protección de dichos organismos, la calidad de sedimento es la capacidad de mantener saludable a poblaciones de organismos que habitan en el sedimento (Deckere et al., 2011).

Para ello se han establecido directrices numéricas denominadas SQGs (Sediment Quality Guidelines) para evaluar la calidad del sedimento de agua dulce en relación con el potencial de efectos adversos sobre organismos que habitan en él, utilizando enfoques teóricos y empíricos (MacDonald et al., 2000).

Los SQGs derivados de forma teórica se basan en la comprensión de la partición de sustancias químicas en los sedimentos y la fracción disuelta de contaminante en el agua intersticial sedimentaria (Mc Cauley et al. 2000; Alvarez – Guerra et al., 2007), mientras que las directrices empíricas de SQGs se establecen en base a concentraciones de efecto de sedimento (SEC) sobre organismos a nivel de laboratorio (Deckere et al., 2011).

Las SEC son niveles de concentración que, utilizando métodos y superposiciones están relacionados con efectos ecotoxicológicos observados. Específicamente consisten en pruebas de toxicidad sobre una especie macroinvertebrada, donde se agregan sedimentos artificiales

contaminados, sin tener en cuenta otros factores estresantes naturales como competencia o niveles de oxígeno (Deckere et al., 2011).

Diversos Países, Regiones, estados federales y agencias provinciales de países como Estados Unidos y Canadá han desarrollado numerosos SQGs numéricos para metales en agua dulce con la finalidad de diseñar programas de monitoreo, interpretar datos históricos, evaluar la calidad de sedimentos y evaluar la calidad y manejo de materiales dragados (MacDonald et al., 2000).

En un esfuerzo para realizar un acuerdo entre los numerosos SQGs publicados, MacDonald et al. (2000) han establecido SQGs consensuados para 28 sustancias químicas de preocupación para sedimentos de agua dulce, donde se toma en cuenta a metales, hidrocarburos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados y pesticidas.

Los SQGs publicados por dichos autores se basan en las concentraciones de efecto umbral (Threshold Effect Concentrations TEC) y las concentraciones de efecto probable (Probable Effect Concentrations PEC). TEC se refiere a las concentraciones que por debajo de estas no se esperan que ocurran efectos adversos, mientras que PEC son las concentraciones que por encima de las mismas se esperan efectos adversos más a menudo (MacDonald et al., 2000).

Las concentraciones de efecto umbral (TECs) se subdividen en: niveles de efecto de umbral (Threshold Effect Levels TELs), valores de rango de efecto bajo (Effect Range Low ERLs) y niveles de efecto bajo (Lowest Effect Level LELs), los cuales serán detalladas a continuación de acuerdo a MacDonald et al., (2000).

Threshold Effect Level (TEL): Concentraciones químicas límite que por debajo de las cuales los efectos adversos únicamente ocurrirán raramente. *Represents the concentration below which adverse effects are expected to occur only rarely.*

Effect Range Low (ERL): Concentraciones químicas debajo de las cuales se observarán raramente efectos adversos. *Represents the chemical concentration below which adverse effects would be rarely observed.*

Lowest Effect Level (LEL): Nivel de concentración química que puede ser tolerado por la mayoría de organismos. Por debajo de esta concentración no se esperan efectos adversos en la mayoría de organismos que habitan en sedimentos. *Sediments are considered to be clean to marginally polluted. No effects on the majority of sediment-dwelling organisms are expected below this concentration.*

A su vez, las concentraciones de efecto probable PEC, se subdividen en: Niveles de efecto probable (Probable Effect Levels PELs), valores de rango de efecto medio (Effect Range Medium ERMs) y niveles de efectos severos (Severe Effect Levels SELs), los cuales serán detalladas a continuación de acuerdo a MacDonald et al., (2000).

Probable Effect Level (PEL): Nivel de concentración química que por encima probablemente ocurrirán efectos adversos con frecuencia. *Represents the concentration above which adverse effects are expected to occur frequently.*

Effect Range Medium (ERM): Concentraciones químicas por encima de las cuales se ocurrirán efectos adversos con frecuencia. *Represents the chemical concentration above which adverse effects would frequently occur.*

Severe Effect Level (SEL): Nivel de concentración química que se espera que sea perjudicial para la mayoría de organismos. Los sedimentos que superen dicha concentración están severamente contaminados. *Sediments are considered to be heavily polluted. Adverse effects on the majority of sediment-dwelling organisms are expected when this concentration is exceeded.*

A continuación, en la tabla 2 se muestran los valores de SQG consensuados por MacDonald et al., (2000) para metales en agua dulce. Dichos valores han sido utilizados por numerosos estudios de evaluación de contaminación de sedimentos, donde destacan estudios realizados en cuencas de Brasil por García et al., (2017) y lagos en Pakistán por Javed et al., (2018).

Tabla 2. Valores consensuados de SQG para metales en sedimentos de agua dulce (MacDonald et al., 2000)

Elemento (mg/kg)	Threshold Effect Concentrations (TEC)			Probable Effect Concentrations (PEC)		
	TEL	LEL	ERL	PEL	SEL	ERM
Cd	0,596	0,600	5,00	3,53	10,0	9,00
Cr	37,3	26,0	80,0	90,0	110	145
Cu	35,7	16,0	70,0	197	110	390
Pb	35,0	31,0	35,0	91,3	250	110
Hg	0,174	0,200	0,150	0,486	2,00	1,30
Ni	18,0	16,0	30,0	36,0	75,0	50,0
Zn	123	120	120	315	820	270

Instituciones gubernamentales de USA como la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), han adaptado dichos valores consensuados, mientras que instituciones

como el departamento de medioambiente de Canadá aplican sus propios lineamientos de SQG. A continuación, se muestran valores de SQGs propuestos por la NOAA de Estados Unidos y del departamento de medio ambiente de Canadá (Tabla 3).

Tabla 3: SQGs propuestos por Estados Unidos y Canadá (ª NOAA Screening Quick Reference Tables 2009; ºCCME, 2001; Bebbiano et al., 2015)

Elemento (mg/ kg d.w)	NOAA SQuiRTs ^b						Canadá ^c	
	TEC	TEL	LEL	PEC	PEL	SEL	TEL	PEL
Cadmio (Cd)	0,990	0,600	0,600	4,98	3,53	10,0	0,700	4,2,
Cromo (Cr)	43,4	37,0	26,0	111	90,0	110	52,3	160
Cobre (Cu)	31,6	36,0	16,0	149	197	110	18,7	108
Níquel (Ni)	22,7	18,0	16,0	48,6	36,0	75,0	15,9	42,8
Plomo (Pb)	35,8	35,0	31,0	128	91,3	250	30,0	112
Zinc (Zn)	121	123	120	459	315	820	124	271

Otro enfoque para el uso de SQGs es la aplicación de SQG quotients (mSQGq). Este es utilizado para evaluar la toxicidad potencial de las mezclas de elementos contaminantes en sedimentos. Consiste en calcular cocientes individuales dividiendo cada concentración medida de cada elemento para su SQG respectivo (ERM o PEL), posteriormente se procede a calcular un cociente promedio sumando todos los cocientes resultantes y dividiendo para el número total de sustancias químicas individuales (Alvarez – Guerra et al., 2007).

Según Alvarez – Guerra et al (2007), la principal ventaja de este enfoque es que los valores de mSQGq proporcionan un índice numérico simple, fácilmente comprensible y estima la probabilidad de que una muestra sea toxica para los organismos receptores.

Varios estudios han analizado cantidades considerables de datos y se ha llegado a determinar que la incidencia y la magnitud de la toxicidad en pruebas de laboratorio aumenta gradualmente a medida que aumentan los valores de mSQGq. Al comparar la incidencia de toxicidad en valores de mSQGq, se muestra que esta es generalmente baja (menos del 10 %) en sedimentos con valores de mSQG inferiores a 1.0, mientras que esta aumenta un 50 % cuando el valor de mSQGq sube a 1.0 y finalmente la incidencia se incrementa un 75 % cuando el valor de mSQGq asciende a 1.5 (Alvarez – Guerra et al., 2007).

1.5 Índices de calidad para la determinación de contaminación por metales en sedimentos y suelos.

Un índice medioambiental se define como un modelo aplicado para medir el estado actual y las tendencias en condiciones físicas, químicas o biológicas del medio ambiente. Va acompañado de umbrales para la gestión, que tienen la finalidad de lograr objetivos deseados sobre un determinado ecosistema. Además, es un número derivado de una operación matemática que indica el nivel de un parámetro comparado con una respectiva clasificación, indicando un grado leve, moderado o alto de contaminación (Rees et al., 2008).

El análisis de niveles de un ecosistema medido repetidamente con índices muestra tendencias ecológicas sobre el estado actual y / o la calidad de los componentes del medio ambiente, definiendo características peculiares de una determinada región o área (Belin et al., 2014; Birch, 2016).

Zhuang et al., (2018) clasifica a los índices de acuerdo a diversos criterios como, i) la relación entre el contenido total del metal y el valor de fondo; ii) la movilidad y especiación del metal; iii) la toxicidad del metal y iv) mediante la combinación de especiación del metal y su toxicidad.

Los índices basados en la relación entre el contenido total del metal y el valor de fondo comparan las concentraciones de metales en sitios contaminados con las concentraciones de sitios prístinos dentro el área de estudio, para determinar la contaminación o enriquecimiento de un metal. Las concentraciones medidas también pueden ser comparadas con una línea base o concentración de fondo obtenida de la literatura, es decir, un sitio específico no local. Dentro de esta clasificación destacan: Factor de enriquecimiento (*EF*), Índice de geoacumulación (*Igeo*) y Pollution load index (*PLI*) (Birch, 2016).

Los índices basados en la movilidad y especiación del metal se establecen en resultados de concentraciones de metales obtenidas con ensayos de extracción secuencial BCR. Están relacionados a la unión de los metales a las diferentes fases geoquímicas, pudiéndose clasificar estas como: fracción extraíble / intercambiable (F1), fracción fácilmente reducible (F2), fracción oxidante (F3) y fracción residual (F4), siendo F1 y F2 las fracciones que implican mayor riesgo para los ecosistemas. Dichos índices realizan énfasis sobre las dos primeras fracciones, para así determinar el estado o las tendencias de contaminación del componente ambiental analizado; dentro de estos destacan: Risk Assessment Code (*RAC*), Factor de contaminación individual (*ICF*) y Factor de contaminación global (*GCF*) (Saleem et al., 2015).

En cuanto a índices basados en la toxicidad del metal, estos no evalúan la magnitud del cambio antropogénico, sino que proporcionan el potencial de absorción biológica que puede afectar a los organismos del ecosistema; dentro de estos destaca el índice de Riesgo Potencial Ecológico (*RI*) (Birch, 2016).

Los índices basados en la combinación de especiación y toxicidad del metal, relacionan la unión de conceptos de efectos de la toxicidad y la liberación por especiación del metal. Proporcionan una noción sobre el riesgo de liberación simultánea y la toxicidad para todos los metales estudiados en una muestra y determina una mejor comprensión del estado de la contaminación en términos de sus posibles efectos adversos en un área, destacan Modified Risk Assessment Code (mRAC) y Toxic Units (*TU*) (Saeedia & Zanjani, 2015; Zhang et al., 2018).

1.6 Especiación de metales en sedimentos y suelos - Método de extracción secuencial.

Los metales en sedimentos y suelos pueden agruparse de dos maneras: la primera es de carácter no litogénico o biodisponibles que adicionalmente se pueden subdividir en a) fracción extraíble / intercambiables, b) fracción fácilmente reducible y c) fracción oxidable. La segunda forma de agrupación es de carácter litogénico o residual, en el cual los metales no están disponibles para bio-adsorción o movilizarse a largo plazo (Tessier et al., 1979).

Los estudios para determinar la especiación y fases de asociación de metales en diferentes fracciones se realizan a través de extracciones secuenciales en cuatro etapas (Passos et al., 2010; Nemati et al., 2011a). Este proceso ha sido modificado, propuesto y validado por el BCR (Community Bureau of Reference), siendo ampliamente aceptado como método estándar por muchos laboratorios ya que proporciona datos fiables y comparables para el análisis (Pueyo et al., 2008; Nemati et al., 2011b).

Las extracciones secuenciales definen a los metales de origen no litogénico y litogénico en cuatro fracciones individuales: F1: Fracción intercambiable/extraíble con ácido; F2: Fracción reducible; F3: fracción oxidable y F4: fracción residual (Tessier et al., 1979).

La primera fracción F1 (fracción extraíble / extraíble con ácido), indica la fracción de metal que tiene afinidad por fracciones de metales libres y carbonatos. La segunda fracción F2 (fracción reducible), indica la fracción de metal que tiene afinidad por óxidos e hidróxidos de Fe / Mn

reducibles. El comportamiento ambiental de ambas fracciones F1 y F2 es de mayor peligrosidad debido a que estas se pueden liberar a la columna de agua afectando a las poblaciones de organismos vivos o produciendo bioacumulación de metales sobre ellas (Zaaboub et al., 2015).

La tercera fracción F3 (fracción oxidable) indica la fracción de metal que tiene afinidad por la materia orgánica y sulfuros. Finalmente, la última fracción F4 (fracción residual), indica la fracción de metal residuo de las anteriores fases; esta última fracción representa la cantidad de metal proveniente de procesos naturales como de la propia geoquímica del lugar, es decir la fracción de metal que no proviene de procesos antropológicos (Zaaboub et al., 2015).

1.7 Análisis estadístico de la concentración de metales en suelos y sedimentos

Los análisis estadísticos multivariantes como el análisis clúster (CA) y el análisis de componentes principales (PCA) han sido ampliamente utilizados en estudios para identificar fuentes de contaminación y la distribución espacial de la misma en diferentes ecosistemas como ríos, estuarios y lagos (Chowdhury et al., 2016).

Además de identificar fuentes y distribución de la contaminación, algunos investigadores han utilizado dichos análisis como una herramienta efectiva para interpretar la calidad del ecosistema. Como ejemplo, se puede nombrar a Zhang et al. (2013), que estudiaron la dinámica estacional y espacial de elementos traza en agua y sedimentos del Río Perla en China. A su vez Hejabi et al. (2011) analizaron el estado de contaminación de metales en agua de los ríos Kabini y Karnateka en India. En cuanto a estudios en lagos y lagunas hay que destacar a Bhuiyan et al (2011) que han estudiado las posibles fuentes de contaminación de metales pesados en la laguna de Dhaka en Bangladesh.

De acuerdo a Chowdhury et al. (2016), los análisis estadísticos multivariantes identifican las similitudes y diferencias entre las variables para agruparlas, pudiendo estas ser metales y zonas de muestreo, agrupando distintas clases que muestran patrones reconocibles.

En investigaciones relacionadas al análisis de ecosistemas, el PCA permite la identificación de posibles fuentes de metales en suelos y sedimentos de la zona objeto de estudio. PCA reduce el tamaño de los datos extrayendo un pequeño número de factores latentes (Componentes Principales, PCs) que permiten explorar las similitudes del comportamiento de la distribución entre metales y analizar las relaciones entre las variables observadas. El análisis de significancia

de los resultados de la correlación de Pearson permite determinar así mismo las correlaciones entre metales que reflejan el origen de dichos elementos; en caso de no existir correlación entre elementos los metales no están controlados por un simple factor (Chowdhury et al., 2016).

En el mismo sentido, el análisis clúster Jerarquizado (Hierarchical Cluster Analysis-HCA) permite obtener agrupaciones con el mismo comportamiento (clusters), tanto de metales y/o contaminantes estudiados como de puntos de muestreo; de esta manera se pueden distinguir, i) diferentes fuentes de los metales estudiados, como de origen litogénico (p.e. Al, S, Fe) y de origen antropogénico (p.e. Ni, Pb, Cd, Cu) y, ii) Clusters de zonas estudiadas con localizaciones agrupadas por las diferentes influencias antrópicas como vertidos de aguas residuales industriales, urbanas y agrícolas así como zonas sin influencia humana (Chowdhury et al., 2016).

1.8 La Reserva Biológica Limoncocha (RBL) y antecedentes de caracterización.

La Reserva Biológica Limoncocha (RBL) como parte de la Amazonía ecuatoriana sin duda representa un ecosistema heterogéneo, diverso y altamente frágil debido a relaciones ecológicas estables y a la gran cantidad de especies que habitan allí (Armas & Lasso, 2011).

Ecuador es parte de la Convención Relativa a los humedales de importancia internacional - Ramsar desde enero de 1991. Esta convención certificó a la RBL como sitio Ramsar a nivel mundial el 10 de julio de 1998 (Armas & Lasso, 2011).

De acuerdo a Armas & Lasso (2001), la importancia de los humedales en términos de conservación radica en su almacenamiento de agua, control de la erosión, carga y descarga de acuíferos y purificación de agua. Dado esto, la RBL como Sitio Ramsar debe cumplir con lineamientos especialmente determinados, los mismos que forman parte de un compromiso mundial que privilegia la conservación de los humedales con el desarrollo de políticas nacionales previsoras conjuntamente con acciones internacionales coordinadas.

Al constituir la RBL uno de los ecosistemas más importantes de Ecuador, el mismo debe ser manejado con acciones que tiendan al desarrollo sostenible de sus recursos en armonía con la comunidad asentada en su zona de influencia, con el objetivo principal de conservar su rol ecológico.

Consciente de esto, la Universidad Internacional SEK a través de su Facultad de Ciencias Naturales y Ambientales ha establecido un centro de investigación denominado "Estación

Científica Amazónica SEK – Limoncocha”, la cual representa un aporte para la academia e institutos de investigación públicos y privados. En la estación se realizan programas de investigación ambiental y de turismo por parte de docentes y estudiantes (Universidad Internacional SEK, 2018).

En este marco descrito han sido numerosos los estudios realizados a través de Proyectos Fin de Grado y Proyecto Fin de Máster de alumnos de la universidad SEK que han abordado diferentes aspectos medioambientales de la RBL como características físico-químicas del agua y sedimentos, proceso de eutrofización, características del ámbito biológico y gestión medioambiental. Sin embargo, hasta la fecha no se ha abordado el análisis y aplicación de diferentes índices de calidad medioambiental por contenido en metales en suelos y sedimentos; así mismo no se tiene conocimiento de la publicación en artículo científico con índice de impacto JCR, donde se analice los índices de contaminación de la Reserva y sus consecuencias medioambientales.

1.9 Objetivos de la investigación.

El objetivo General del presente trabajo es el Análisis de índices de contaminación por metales en sedimentos/suelos y su aplicación a la Reserva de la laguna Limoncocha – Ecuador.

Este objetivo general se puede desglosar en la consecución de los siguientes objetivos específicos:

- Analizar los contenidos en metales en diferentes lagos del mundo con especial atención a las zonas protegidas medioambientalmente. Análisis de los índices de contaminación por metales aplicados a lagos.
- Evaluar concentraciones de fondo de los sedimentos y suelos del sitio de estudio como parámetro previo para la aplicación de índices de calidad.
- Aplicar índices de contaminación por metales a los sedimentos y suelos de la laguna Limoncocha, basándose en la geoquímica del sitio, el contenido total de metales y la movilidad de los mismos.
- Comparar las concentraciones de metales con Sediment Quality Guidelines y normativa internacional para evaluar el impacto y sus probables efectos sobre el ecosistema.
- Elaborar un manuscrito de artículo científico en inglés para envío a una revista científica con índice de impacto JCR.

CAPITULO II

2. METODOLOGÍA

2.1 Descripción de la zona - Reserva Biológica Limoncocha (RBL)

La Reserva Biológica Limoncocha (RBL) ubicada dentro de la parroquia Limoncocha, es un área protegida de coordenadas 00 ° 25'S 076 ° 35' O localizada en el lado noreste de la Amazonía Ecuatoriana, en la región suroeste de la provincia de Sucumbíos (Figura 1), a una altura de 220 metros sobre el nivel del mar con un área de 46,13 km², comprendiendo en su mayoría bosque tropical (Armas & Lasso, 2011).



Figura 1: Ubicación de la Parroquia Limoncocha (GADPL, 2011)

Dentro de la reserva, existen varios ecosistemas como humedales permanentes, bosques inundados, bosques de tierras secas y hábitats acuáticos como lo son los lagos Limoncocha y Yanacochoa (Moscoso, 2013).

De acuerdo a GADPL (2015), en la parroquia convive una comunidad de 6817 habitantes principalmente compuesta por indígenas Kichwas, la cual utiliza recursos naturales de la reserva. Se realizan actividades de pesca principalmente en el lago Limoncocha, que es muy rico en poblaciones de peces, además se desarrollan cultivos de subsistencia mayoritariamente de plátano y yuca. Las disposiciones de efluentes de aguas residuales urbanas se dan en letrinas al aire libre y la recolección de desechos urbanos llega únicamente al 13,3 % de la población.

Cercanamente a la reserva se encuentran siete campos petroleros: Shushufindi – Aguarico, Quilla, Limoncocha, Jivino, Laguna, Indillana y San Francisco, por donde atraviesa el Sistema de

Oleoducto Transecuatoriano (SOTE) con una longitud de 29,27 km. La red vial que conecta la parroquia comprende una extensión de 252,19 km (GADPL, 2015).

El lago Limoncocha tiene una superficie de 228 km², con 3 m de altura máxima y 1,9 m de profundidad promedio, donde tiene la desembocadura de dos pequeños ríos: Pishira con 2.1 m³/s y Playayacu con 0,96 m³/s de caudal promedio. El lago y los humedales adyacentes son actualmente un "brazo muerto" del río Napo que se encuentra ubicado a 2 km al sur del lago. No hay un flujo de salida visible. Este cuerpo de agua es la principal atracción turística de la reserva y comprende un centro para la investigación, educación e interpretación ambiental (GADPL, 2015).

A continuación, se realiza una descripción detallada de los principales aspectos medioambientales y sociales de la zona objeto de estudio de acuerdo a Armas & Lasso (2011).

2.1.1 Hidrología

La topografía plana de las tierras bajas de la Amazonía ecuatoriana sugiere que no se presentarán altas velocidades de flujo en el área de estudio. La hidrología de la Reserva Biológica Limoncocha consiste en varios tributarios del Río Napo y el Lago Limoncocha. Las Cuencas principales incluyen el Río Capacuy (Lago Limoncocha), Río Jivino, Río Itaya, Río Napo y Río Indillana. Las cabeceras de estos ríos, generalmente, se localizan en zonas intervenidas fuera de la RBL, existiendo fuentes potenciales de contaminación que incluyen aguas servidas de zonas urbanas y población dispersa, actividades petroleras y agricultura.

2.1.2 Precipitación y temperatura

La precipitación es un parámetro importante para clasificar y caracterizar el clima y la vegetación de un área. El promedio de precipitación mensual en Limoncocha es menor a 183,7 mm en diciembre y mayor a 325,7 mm en abril. Se muestran dos períodos lluviosos, el más abundante comprende los meses de marzo a junio, y el de menor precipitación se presenta durante octubre y noviembre.

La temperatura promedio de la RBL oscila generalmente entre los 23 °C y 25 °C. La máxima temperatura mensual registrada fue de 31 °C, con una mínima mensual de 16 °C. A lo largo del año la RBL presenta una temperatura homogénea.

2.1.3 Geología – Hidrogeología

La RBL se localiza dentro de la cuenca sedimentaria del Oriente Ecuatoriano, dentro de la subcuenca del río Capucuy que es tributario del río Napo y está comprendida por la RBL y su área de influencia. El componente hidrogeológico es de gran interés para la subsistencia de la población ya que, en la zona, 43,02% de los habitantes consume agua proveniente de pozos subterráneos.

En la Tabla 4 se describen las unidades litológicas permeables existentes en la reserva de la Laguna de Limoncocha, encontrándose mapeadas en la Figura 2. Como se puede observar la Reserva tiene en la zona norte unidades tipo P2, con presencia de unidad tipo P en el norte y noroeste junto a la parroquia de Limoncocha y la zona sur se caracteriza por la unidad P3.

Tabla 4: Unidades litológicas permeables por porosidad intergranular de la zona de estudio (Armas & Lasso, 2011).

Unidades litológicas permeables por porosidad intergranular			
Unidad hidrogeológica	Unidad litológica	Permeabilidad	Tipo de acuífero
P	Depósitos aluviales, terrazas aluviales	Generalmente alta	Superficiales. De extensión limitada. De gran rendimiento
P2	Formación Chambira	Media a baja	Locales a discontinuos
P3	Formación Curaray, depósitos de pantanos	Baja	Muy discontinuos

Unidades de Alta Permeabilidad (P): Las unidades de alta permeabilidad son rocas clásticas no consolidadas, de edad cuaternaria que forman las terrazas y depósitos aluviales de los Ríos Napo, Jivino e Indillana. Los acuíferos aquí localizados son superficiales, de extensión limitada y de buen rendimiento. Los niveles piezométricos generalmente son superficiales no mayores a los dos metros, de profundidad. Normalmente, los cursos de los ríos recargan a los acuíferos.

Unidades Litológicas de Permeabilidad Media a Baja (P2): Están asociadas con sedimentos clásticos consolidados a no consolidados de edad Terciaria, de la Formación Chambira, constituidas de arcillas y lutitas, con intercalaciones de areniscas de grano fino, areniscas arcillosas y algunos horizontes de conglomerados en matriz arenosa. Los niveles piezométricos van de los 2 m a los 10 m y corresponden a acuíferos superficiales muy discontinuos, de aguas meteóricas (de reciente infiltración). Esta unidad comprende acuíferos locales o discontinuos de difícil explotación.

Unidades Litológicas de Permeabilidad Baja (P3): Son sedimentos clásticos de consolidados a no consolidados de la Formación Curaray, donde predominan potentes estratos de arcillas, con intercalaciones de areniscas de grano fino a medio. Engloban acuíferos muy locales y/o discontinuos, de baja permeabilidad y de difícil explotación. Es muy común observar vertientes de bajo rendimiento (<1 l/s), que se producen donde afloran los estratos o intercalaciones de areniscas o conglomerados. En esta unidad se ha considerado a los depósitos de pantanos, en vista que su substrato más superficial es de características impermeables, pudiendo o no estar sobre la formación Chambira, de permeabilidad media a baja.

LÍNEA BASE PARA LA ACTUALIZACIÓN DEL PLAN DE MANEJO DE LA RESERVA BIOLÓGICA LIMONCOCHA

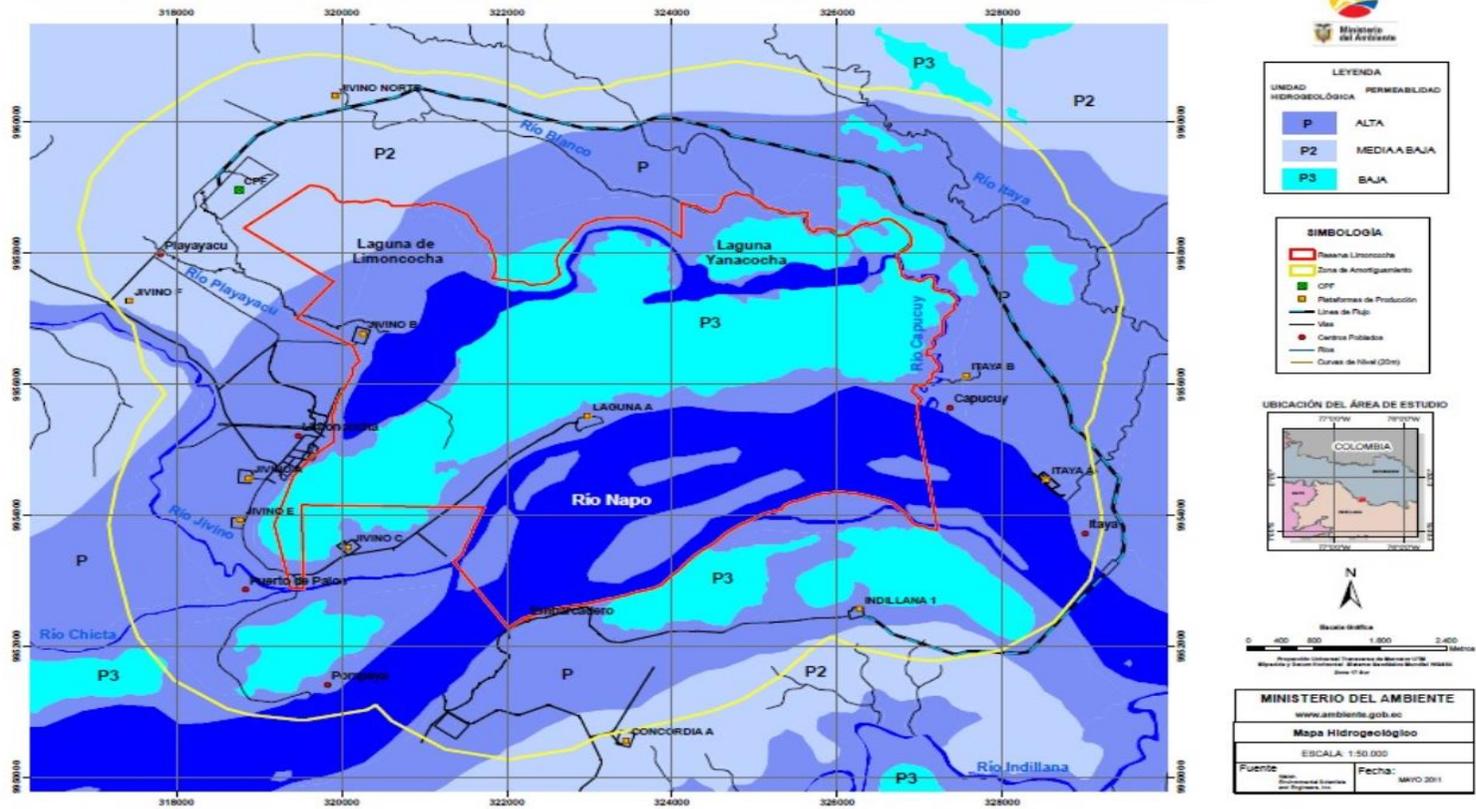


Figura 2: Mapa de unidades litológicas permeables por porosidad intergranular (Armas & Lasso, 2011)

2.1.4 Densidad poblacional

La parroquia Limoncocha está compuesta en su mayoría por indígenas con 51,65 % y mestizos con 43,39 % del total de su población. Dentro de las minorías étnicas destacan: negros, mulatos, afrodescendientes y montubios. Según el último censo realizado, la parroquia cuenta con una densidad poblacional de 15,5 habitantes por hectárea para el año 2011 (Gobierno Autónomo Provincial de Limoncocha, 2011).

2.1.5 Actividades económicas

Las actividades económicas predominantes en la zona son la explotación petrolera y la producción de aceite de palma. Importantes flujos migratorios han llegado a la parroquia motivados por la explotación petrolera en el campo Shushufindi y por el ingreso de la empresa Palmeras del Ecuador (Gobierno Autónomo Provincial de Limoncocha, 2011).

2.2 Metodología de campo

2.2.1 Puntos de muestreo

Los 13 puntos de muestreo (SE1 – SE7) para sedimentos y (SO1 – SO6) correspondiente a suelo se muestran en la Figura 3. Las muestras se recolectaron en mayo del 2018. La ubicación de los sitios de muestreo tiene la finalidad de proporcionar una amplia cobertura espacial y permitir una evaluación general de la calidad de sedimentos de la laguna Limoncocha y suelos en la RBL; la necesidad de cubrir fuentes puntuales específicas de contaminación incluyéndose ríos. Estas muestras representan los sedimentos y suelos superficiales de la Laguna de Limoncocha a una profundidad de (0 - 10 cm).

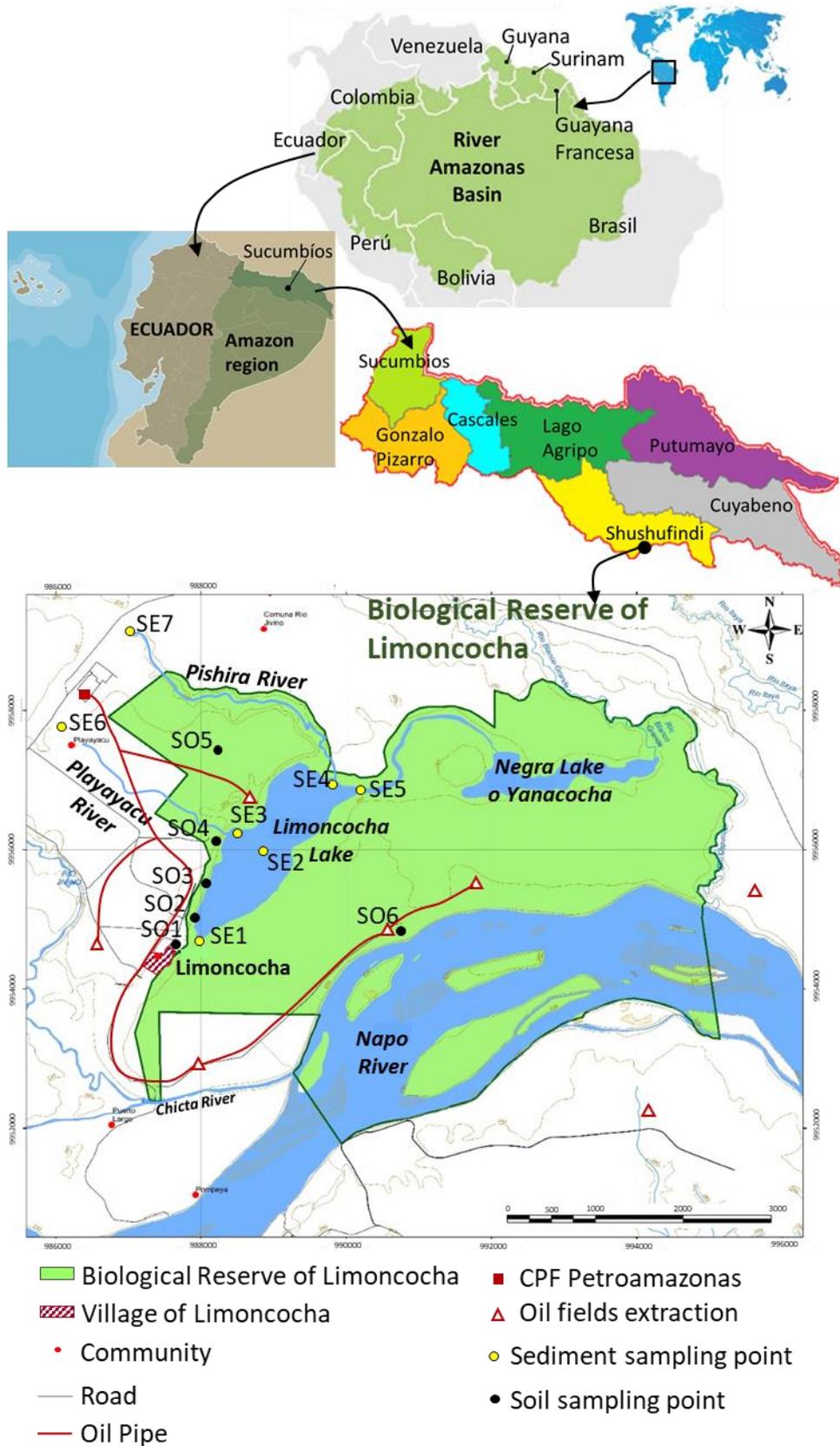


Figura 3: Ubicación de los puntos de muestreo en la RBL

2.2.2 Procedimiento de toma de muestras de sedimentos y suelos

Los sedimentos se recogieron manualmente utilizando un nucleador de sedimentos de tipo core sampler de 350 mm de longitud y de 50 mm de diámetro mientras que las muestras de suelo fueron recolectadas manualmente con una espátula. Los sitios de muestreo fueron geoposicionados mediante la utilización de un GPS. En la tabla 4 se detalla la localización de los puntos de muestreo.

Tabla 5: Localización de los puntos de muestreo de sedimento

Sitio	Coordenadas UTM: 18M - X(m); Y(m)	Profundidad de la columna de agua (m)	Descripción
Muelle (SE1)	0319828; 9954858	2.8	Esta muestra se toma junto al muelle de embarque de la Laguna, es la zona con más influencia antropogénica visible, pues la comunidad lo utiliza para embarcar en los botes de pesca o los botes turísticos.
Zona profunda (SE2)	0320464; 9955756	3.5	Corresponde a la zona central del lago, en esta zona se encuentra la mayor columna de agua desde la superficie hasta el fondo.
Desembocadura Playayacu (SE3)	0320315; 9956422	2.3	Río afluente de la laguna, con un caudal variable, aunque menor al de Pishira, atraviesa parte de la zona de amortiguamiento del CPF, pasándolo lateralmente.
Desembocadura Pishira (SE4)	0321523; 9957107	2.3	Este río provee de agua a la laguna, es de un pequeño caudal, aproximadamente entre 20 y 10 L/min dependiendo de la temporada, arrastra agua de pequeñas comunidades ubicadas a su vera. Estas comunidades son de 3 o 4 casas por lo que no tienen un nombre específico, sin embargo, se usa para lavado de ropa, con lo que arrastra pequeñas cantidades de detergentes.
Caño (SE5)	0322450; 9957026	3.5	Corresponde a la zona central del lago, en esta zona se encuentra la mayor columna de agua desde la superficie hasta el fondo
Río Playayacu (SE6)	0317589; 9957679	0.5	La muestra se toma en un punto cercano a la carretera que sale de CPF, se encuentra aproximadamente 500 m de la puerta de ingreso a esta locación. La muestra de sedimentos contiene abundante canto rodado.
Río Pishira (SE7)	0318794; 9959490	0.5	La muestra se toma en el río junto a la carretera que conduce al CPF, la profundidad del río varía entre 0,5 y 0,7 cm. La muestra de sedimentos posee una gran cantidad de canto rodado. A 10 m de la tubería de crudo que lleva al CPF.

Tabla 6: Localización de los puntos de muestreo de suelo

Sitio	Coordenadas UTM: 18M - X(m); Y(m)	Descripción
Pozo antiguo (SO1)	0319303; 9954281	La muestra se toma en lo que antiguamente fue construido uno de los primeros pozos de extracción de petróleo, cerrado en la actualidad. Junto al punto de muestreo existen dos piscinas que corresponden a un criadero de tilapia.
Estación (SO2)	0319673; 9954996	Esta muestra se tomó junto a la estación científica de la Universidad Internacional SEK, a 5 m en dirección a la Laguna y a 100 en dirección opuesta al camino que conduce a la población desde la estación. En este lugar ha habido recientemente procesos de construcción debido a la remodelación de la estación.
Instituto (SO3)	0319717; 9955425	El punto de muestreo se ubica en el Instituto bilingüe Martha Roldós, a 20 m de la carretera, en la zona en la que los estudiantes realizan prácticas agrícolas.
Pozo Jivino B (SO4)	0320055; 9956277	El punto también corresponde a un suelo ubicado a 3 m hacia afuera del cerramiento de la plataforma que corresponde al pozo Jivino B. En este pozo funcionan además generadores eléctricos de alta potencia y un sistema de bombeo que transporta el crudo al CPF. La muestra es externa al pozo
Sendero Caimán (SO5)	0320526; 9957796	El sendero el Caimán es una zona no intervenida, compuesta por bosque primario y secundario, se caracteriza porque es una zona altamente protegida por el Ministerio de Ambiente, en este sendero se hacen recorridos naturalistas y se prohíbe cualquier otra actividad antropogénica. El punto se ubica a 2 km desde el ingreso al sendero desde la laguna.
Pozo Laguna (SO6)	0322661; 9954913	El punto se encuentra junto al cerramiento del pozo denominado Laguna, el pozo se encuentra actualmente en explotación, aunque ya no hay perforación. La distancia entre el cerramiento y el punto es de 3 m hacia afuera. La muestra es externa al pozo.

En los sitios de muestreo, con una sonda multiparámetros se midió la temperatura, pH y conductividad eléctrica. Posteriormente, las muestras se almacenaron en bolsas de plástico previamente lavadas con HNO₃ 1: 1 y enjuagadas con agua destilada. Las muestras se mantuvieron refrigeradas a una temperatura de 4 °C hasta su llegada al laboratorio. Una vez en el laboratorio, las muestras fueron secadas, donde finalmente se pasaron a través de un tamiz, donde se escogió la fracción de tamaño de grano (<63 µm) para posteriores análisis.

2.2.3 Metodologías para obtención de valores de fondo

Las metodologías para determinar valores de fondo en suelos y sedimentos pueden ser empíricas o estadísticas. Las técnicas empíricas siguen los siguientes enfoques: uso de concentraciones teóricas globales, uso de concentraciones de metales de un lugar prístino o del mismo ecosistema y la toma de muestras por perfiles (Alvarez – Guerra et al., 2007).

Dentro de las concentraciones teóricas globales destacan los valores de fondo planteados por Turekian y Wedepohl (1961). Estos valores teóricos comprenden valores de concentraciones geoquímicas promedio en la corteza terrestre como material de referencia. Algunos autores como Márquez et al. (2016) y Cáceres et al. (2013), han utilizado dichos valores planteados.

El uso de concentraciones de metales de un lugar prístino requiere la identificación de una ubicación no contaminada relacionada al lugar de estudio, siendo fundamental su conocimiento histórico sobre actividades humanas e industriales. Estudios realizados en Australia y Nueva Zelanda recomiendan que las concentraciones de fondo sean obtenidas específicamente del lugar de estudio con un tamaño de grano homogéneo y del mismo contenido de materia orgánica del área analizada (Batley y Maher, 2001; Simpson et al., 2005).

La toma de muestras por perfiles es realizada a partir de perfiles, El núcleo penetra la sección pre antropogénica por la profundidad del componente a ser analizado. Esta sección se caracteriza por concentraciones distintivas de metal pudiendo ser tomadas como valores de fondo (Maher et al., 1999).

Los métodos estadísticos para la determinación de concentraciones de fondo consisten en identificar subpoblaciones de datos dentro de un conjunto de datos, es decir, identificar datos pre antropogénicos y contaminados, estableciendo un umbral para su separación. En estos métodos los datos pueden estar normalmente distribuidos, o en forma logarítmica (Birch, 2016).

2.3 **Análisis físico-químico y determinación de contenido total de metales**

Todos los análisis de laboratorio, tanto de características físico-químicas como de análisis de metales en sedimentos y suelos han sido llevados a cabo en la UISEK de Ecuador. A continuación, se relacionan los métodos experimentales con objeto de tener una referencia clara de las metodologías que se han utilizado para obtener los valores numéricos con los que se ha trabajado en el presente proyecto.

Inicialmente, las muestras extraídas fueron tratadas de acuerdo con la norma ISO 11464 (ISO, 2005) secándolas en el aire en bandejas de madera y aluminio. El tamaño de partícula fue determinado mediante el método del hidrómetro (ASTM, 2000). Para el análisis de texturas, se utilizaron el método de Boyoucos y el sistema de clasificación del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos. Este método consiste en permitir que una muestra de suelo se asiente en un medio líquido durante un cierto tiempo, después de lo cual la cantidad de partículas se cuantifica por medio de un hidrómetro (hidrómetro). Este método se basa en la Ley de Stokes, que establece que la velocidad de caída de las partículas en un medio líquido es directamente proporcional a su tamaño. La materia orgánica se determinó por cálculo a partir del carbono orgánico medido según el método Walkley-Black, que consiste en oxidar la materia orgánica en una mezcla de dicromato de potasio y ácido sulfúrico, y luego encontrar el dicromato residual mediante una titulación con una solución de sulfato de amonio ferroso (sal de Mohr).

Para la preparación de muestras para la determinación de contenido total de metales en sedimentos o suelos se parte de material seco y tamizado, siguiendo el procedimiento EPA: 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. El análisis posterior de los metales en las muestras digeridas se realiza por absorción atómica con cámara de grafito a partir de sedimento y suelo seco. En sedimentos se han analizado los metales Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn, mientras que para suelo se han determinado los metales Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn.

2.4 Procedimiento de extracción secuencial BCR

El procedimiento de laboratorio detalla a continuación de acuerdo a Pueyo et al (2008):

Etapa 1 (fracción intercambiable / extraíble con ácido, F1):

Se añaden 40 mL de solución de ácido acético 0,11 M a 1,0 g de muestra con agitación durante 16 h a temperatura ambiente en un sacudidor automático que funciona a 320 rpm. El extracto es separado del sólido por centrifugación a 3000 rpm durante 20 min y el sobrenadante separado por decantación y se lo almacena para análisis posteriores. El residuo se lava con 20 ml de agua desionizada mediante agitación durante 20 minutos en un agitador automático y centrifugador durante 20 minutos a 3000 rpm. Posteriormente, el sobrenadante se decanta.

Etapa 2 (fracción fácilmente reducible, F2):

40 mL de solución de cloruro de hidroxil amonio 0.5 M (pH = 1.5) se añaden al residuo de la etapa 1 con agitación durante 16 h a temperatura ambiente en un agitador automático que funciona a 320 rpm. La separación del extracto, recolección del sobrante y enjuague de residuos fueron los mismos que se describen en la Etapa 1.

Etapa 3 (fracción oxidable, F3):

10 ml de solución de H₂O₂ 8.8 M (pH 2-3) se añade al residuo de la Etapa 2. El recipiente está cubierto para evitar la pérdida sustancial de peróxido de hidrógeno y deja a temperatura ambiente durante 1 hora con sacudidas manuales ocasionales. Eso luego se calienta a 85 ± 2 °C durante 1 h en un baño de agua, hasta que el volumen se reduzca a 2-3 mL. Otra porción de 10 ml de solución de H₂O₂ 8.8 M se añade y la mezcla se calienta hasta secar a 85 ± 2 °C por 1 h. Después de enfriar, 50 ml de solución de acetato de amonio 1,0 M (pH 2) se añade al residuo, con agitación posterior durante 16 h a temperatura ambiente en un sacudidor automático que funciona a 320 rpm. El extracto se separó de la fase sólida por centrifugación al igual que en las etapas anteriores. Los blancos de reactivo también se prepararon con la misma cantidad de reactivos sin muestra de sedimento.

Etapa 4 (fracción residual, F4):

10 ml de agua regia se añade al residuo de la etapa 3, gota a gota para reducir la formación de espuma. El recipiente contenido reposa 16 horas a temperatura ambiente para la lenta disolución del sedimento residual y luego se calienta lentamente a condiciones de reflujo que se mantienen durante 2 horas. Después de enfriar, el residuo se filtra a través de papel filtro fino en matraces volumétricos de 50 ml. El residuo insoluble en el papel de filtro se lavó con HNO₃ 0,5 M y en volumen final (50 ml) se ajusta con 0,5 M de HNO₃.

2.5 Índices de polución para la determinación de la contaminación en sedimentos y suelos

Como se ha comentado en la sección 1.5. del presente trabajo, una de las clasificaciones de Índices de polución más utilizada es la propuesta por Zhuang et al., (2018). Este autor clasifica a los índices de acuerdo a diversos criterios como, i) la relación entre el contenido total del metal

y el valor de fondo; ii) la movilidad y especiación del metal; iii) la toxicidad del metal y iv) mediante la combinación de especiación del metal y su toxicidad.

2.5.1 Índices de polución basados en la relación entre el contenido total del metal y su valor de fondo

2.5.1.1 Índice de geoacumulación (*Igeo*)

Muestra en una escala cualitativa el grado de contaminación de metales en sedimentos comparando valores obtenidos y valores de fondo (Müller, 1981). Utilizado en estuarios y cuencas de ríos en Europa, así como en lagos en Oriente Medio y Latinoamérica, donde destaca el lago Titicaca (Cáceres et al., 2013) y la zona de Guayana Venezolana (Márquez et al., 2016).

$$I_{geo} = \log_2 (C_n/1,5B_n) \quad (1)$$

Donde C_n es la cantidad de metal en la muestra y B_n la referencia regional y / o valor de fondo.

Dependiendo de los valores medidos de I_{geo} , al sedimento o suelo se lo puede clasificar como No contaminado: ($I_{geo} \leq 0$); No contaminado a moderado ($0 \leq I_{geo} \leq 1$); Moderado: ($1 \leq I_{geo} \leq 2$); Moderado a fuerte: ($2 \leq I_{geo} \leq 3$); Fuerte: ($3 \leq I_{geo} \leq 4$); Fuerte a extremadamente fuerte ($4 \leq I_{geo} \leq 5$); Extremadamente fuerte ($I_{geo} \geq 5$) (Müller, 1981).

2.5.1.2 Factor de enriquecimiento (*EF*)

Propuesto en la década de 1970, actualmente es muy utilizado para la evaluación de la contaminación por metales pesados en sedimentos fluviales y lacustres, así como en suelos. Identifica anomalías en concentraciones de metales tomando en cuenta el grado de enriquecimiento contribuido por efectos antrópicos en relación a un elemento conservativo. Compara valores medidos y valores de fondo o prehistóricos (Cieślewicz et al., 2018). Índice con aplicación en lagos y ríos de Europa (Cieślewicz et al., 2018), así como en la Guayana Venezolana (Márquez et al., 2016).

$$EF = \frac{[Me]Sample/[Al]Sample}{[Me]Background/[Al]Background} \quad (2)$$

Siendo $[Me]Sample$ es la concentración de metal en la muestra, $[Al]Sample$ la concentración de Al o elemento conservativo en la muestra, $[Me]Background$ la concentración de metal de fondo y $[Al]Background$: la concentración de Al o de elemento conservativo de fondo.

Los elementos de referencia se consideran conservativos dado que son componentes de minerales resistentes a la meteorización química y, por lo tanto, no participan activamente en los ciclos geoquímicos y tampoco tienen fuentes antropogénicas significativas (Li et al., 2001; Sezgin et al., 2003; Duzgoren-Aydin, 2007; Tylmann, 2004; Ciešlewicz et al., 2018).

De acuerdo a Ciešlewicz et al. (2018) se afirma que el elemento conservativo más utilizado es el Al, sin embargo, podrían ser utilizados también Ti, Li, Sc y Zr. Algunos autores como Márquez et al. (2016) y Cáceres et al., (2013) utilizan Fe como elemento conservativo.

Si el valor medido presenta valores EF menores que 2, existe enriquecimiento mínimo; Si EF está entre 2 y 5, hay enriquecimiento moderado; si EF está entre 5 y 20 existe enriquecimiento significativo y si EF supera 40, el enriquecimiento es extremadamente alto (Sunderland, 2000).

2.5.1.3 Pollution load index (PLI)

A diferencia de los anteriores índices analizados, el PLI evalúa el nivel de carga de contaminación de una muestra, en función de todos los metales analizados. Se define como la n -ésima raíz del producto de la relación de la concentración medida de un metal i , para su respectiva concentración de fondo (Pejman, et al. 2015). Índice aplicado en el lago Titicaca (Cáceres et al., 2013).

$$PLI = \sqrt[n]{C^1f * C^2f * C^3f * \dots * C^nf} \quad (3)$$

$$C^if = \frac{C^is}{C^in} \quad (4)$$

Siendo C_f la concentración de un determinado meta, C_s la concentración medida para un metal (i) en una muestra y C_n la concentración de fondo para un metal (i) en una muestra.

Si el valor de $PLI > 1$, implica la existencia de contaminación, mientras que $PLI < 1$ denota ausencia de contaminación.

2.5.1.4 Modified degree of contamination (mCd)

Evalúa el grado de contaminación de suelos y sedimentos para una muestra dada. Fue propuesto por Abraham & Parker (2008). Utilizado en sitios Ramsar de India (Kumar & Jayakumar, 2016).

$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^n C_{if}}{n} \quad (5)$$

$$C_{if} = \frac{C_x}{C_b} \quad (6)$$

Donde C_{if} es el factor de contaminación, n el número de metales, C_x la concentración medida de metal en la muestra y C_b la concentración de metal de fondo.

De acuerdo a Abraham & Parker (2008), dependiendo de los valores obtenidos de mCd , al sedimento o suelo se lo puede clasificar en función a su contaminación como: nula a baja contaminación: ($mCd < 1,5$); baja contaminación: ($1,5 \leq mCd \leq 2$); moderada contaminación: ($2 \leq mCd \leq 4$); alta contaminación: ($4 \leq mCd \leq 8$); muy alta contaminación: ($8 \leq mCd \leq 16$); extremadamente alta contaminación: ($16 \leq mCd \leq 32$) y ultra alta contaminación: ($mCd \geq 32$).

2.5.2 Índices de polución basados en la movilidad y especiación del metal

2.5.2.1 Factor de contaminación individual (ICF) y Factor de contaminación global (GCF)

Determina el grado de riesgo de degradación de metal en el ambiente, en relación a su tiempo de retención para un metal individual o para el conjunto de metales en una muestra (Ikem, et al. 2003). Utilizado en lagos de Medio Oriente (Saleem et al., 2015).

$$ICF = \frac{F1 + F2 + F3}{F4} \quad (7)$$

$$GCF = \sum ICF \quad (8)$$

Donde $F1+F2+F3$ es la cantidad de metal en cada fase respectivamente: Fracción intercambiable y asociada a carbonatos; Fracción reductora ligada a Fe y Mn; Fracción ligada a materia orgánica y sulfuros. $F4$ es la cantidad de metal en fase residual.

Dependiendo de los valores medidos de ICF Y GCF , al componente ambiental analizado se lo puede clasificar como: baja contaminación: ($ICF < 0$; $GCF < 6$); moderada contaminación: ($1 < ICF < 3$; $6 < GCF < 12$); considerable contaminación: ($3 < ICF < 6$; $12 < GCF < 24$) y alta contaminación: ($ICF > 6$; $GCF > 24$) (Saleem et al., 2015).

2.5.2.2 Risk Assessment Code (RAC)

Determina el grado de riesgo de contaminación de metal, basándose en la biovariabilidad del metal en su primera fase geoquímica (Passos et al., 2010), se representa como porcentaje. Índice aplicado en humedales y lagos de Sudamérica (Cáceres et al., 2013).

$$RAC = \frac{F1}{\sum F1 + F2 + F3 + F4} \quad (9)$$

Siendo $F1$ la fracción intercambiable y asociada a carbonatos, $F2$ la fracción reductora ligada a Fe y Mn, $F3$ la fracción ligada a materia orgánica y sulfuros y $F4$ el residuos de las tres extracciones anteriores.

Dependiendo de los valores medidos de RAC , al sedimento se lo puede clasificar como: riesgo nulo: ($RAC < 1\%$); Riesgo bajo: ($RAC: 1\% - 10\%$); Riesgo medio: ($RAC: 11\% - 30\%$); Riesgo alto: ($RAC: 31\% - 50\%$) y Riesgo muy alto: ($RAC > 50\%$) (Passos et al., 2010).

2.5.3 Índices de polución basados en la toxicidad del metal

2.5.3.1 Riesgo potencial ecológico (RI)

Para un grupo de metales en una muestra dada, el índice de riesgo potencial ecológico determina la toxicidad en base al factor de contaminación individual de cada metal y el factor de respuesta toxica para cada elemento analizado. Proporciona un indicador general de toxicidad de la muestra, a partir de cada elemento analizado (Saeedi & Zanjani, 2015).

$$Cif = \frac{Cx}{Cb} \quad (10)$$

$$Eri = Tri * Cif \quad (11)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n Eri \quad (12)$$

Donde Cif es el factor de contaminación, Cx la concentración de metales en la muestra, C : la concentración de metales de fondo, Eri el factor individual de contaminación y Tri el factor de respuesta tóxica (Cd: 30; Cu: 5; Pb: 5; Zn: 1; Cr: 2).

De acuerdo a Saeedi & Zanjani (2015), dependiendo de los valores medidos de RI , al sedimento se lo puede clasificar como: Baja toxicidad: ($RI < 150$); Moderada toxicidad: ($150 \leq RI < 300$); Considerable toxicidad: ($300 \leq RI < 600$) y muy alta toxicidad: ($RI \geq 600$).

2.5.4 Índices de calidad para la determinación de contaminación en sedimentos compuestos

2.5.4.1 Modified Risk Assessment Code (mRAC)

Índice que toma en cuenta la toxicidad de los metales para evaluar el riesgo de contaminación y también incluye información sobre el riesgo de liberación de metales por especiación (Saaedia & Jamshidi-Zanjani, 2015).

$$mRAC = \frac{\sum_{i=1}^n Tri \cdot RACi}{\sum_{i=1}^n Tri} \quad (13)$$

Donde *Tri* es el factor de respuesta tóxica (Cd: 30; Cu: 5; Pb: 5; Zn: 1; Cr: 2) y *RACi* la fracción de cada metal en F1

Dependiendo de los valores medidos de *mRAC*, al sedimento se lo puede clasificar como: sin potencial de efectos adversos: ($mRAC < 1$); bajo potencial de efectos adversos: ($1 \leq mRAC < 10$); potencial medio de efectos adversos: ($10 \leq mRAC < 30$); potencial alto de efectos adversos: ($30 \leq mRAC < 50$) y potencial muy alto de efectos adversos: ($mRAC \geq 50$) (Saaedia & Jamshidi-Zanjani, 2015).

2.5.4.2 Toxic Units (TU)

Es utilizado para evaluar la toxicidad completa de un metal pesado. Se basa en la relación de las concentraciones medidas de metal para su nivel de efecto probable (PEL). La potencial toxicidad aguda de los metales pesados en sedimentos y sedimentos puede estimarse como la suma de las Toxic Units (ΣTU). Se considera que el PEL es el nivel de metal por encima del cual es probable que se observen efectos adversos (Zhang et al., 2018).

$$\sum TU = \sum_{j=1}^n \frac{C_E^j}{C_{PEL}^j} \quad (14)$$

Siendo C_E^j la concentración de metal j, en una muestra E y C_{PEL}^j el PEL de un metal j, en una muestra E

Si el cociente de cada elemento analizado es ≥ 1 , existe riesgo de toxicidad en la muestra analizada.

A modo de resumen, en la Tabla 8 se muestran los índices detallados en la metodología en función a su clasificación, donde se detallan sus ecuaciones, variables y su significado medioambiental.

Tabla 8: Resumen de índices de polución para metales en suelos y sedimentos

Índices basados en la relación entre el contenido total del metal y su valor de fondo			
Índice	Ecuación	Variables (mg/kg)	Significado
I_{geo}	$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1,5B_n)$	C_n : Cantidad de metal en la muestra. B_n : Referencia regional y / o valor de fondo.	No contaminado: ($I_{geo} \leq 0$) No contaminado a moderado: ($0 \leq I_{geo} \leq 1$) Moderado: ($1 \leq I_{geo} \leq 2$) Moderado a fuerte: ($2 \leq I_{geo} \leq 3$) Fuerte: ($3 \leq I_{geo} \leq 4$) Fuerte a extremadamente fuerte: ($4 \leq I_{geo} \leq 5$) Extremadamente fuerte: ($I_{geo} \geq 5$)
EF	$EF = \frac{[Me] Sample / [Al] Sample}{[Me] Sample / [Al] Sample}$	$[Me] Sample$: Concentración de metal en la muestra $[Al] Sample$: Concentración de Al o elemento conservativo en la muestra $[Me] Background$: Concentración de metal de fondo $[Al] Background$: Concentración de Al o de elemento conservativo de fondo.	Enriquecimiento mínimo: $EF < 2$ Enriquecimiento moderado: ($2 \leq EF \leq 5$) Enriquecimiento signficante: ($5 \leq EF \leq 20$) Enriquecimiento muy alto: ($20 \leq EF \leq 40$) Enriquecimiento extremadamente alto: $EF > 40$
PLI	$PLI = \sqrt[n]{C^1 f * C^2 f * C^3 f * \dots * C^n f}$ $C^i f = \frac{C^i s}{C^i n}$	$C^i f$: Concentración de un determinado metal. $C^i s$: Concentración medida para un metal (i) en una muestra. $C^i n$: Concentración de fondo para un metal (i) en una muestra.	Existencia de contaminación: $PLI > 1$ Ausencia de contaminación: $PLI < 1$
mCd	$mCd = \frac{\sum_{i=1}^n Cif}{n}$ $Cif = \frac{Cx}{Cb}$	Cif : Factor de contaminación. N : Número de metales. Cx : Concentración medida de metal en la muestra. Cb : Concentración de metal de fondo.	Nulo a bajo: ($mCd < 1,5$) Bajo: ($1,5 \leq mCd \leq 2$) Moderado: ($2 \leq mCd \leq 4$) Alta: ($4 \leq mCd \leq 8$) Muy alta: ($8 \leq mCd \leq 16$) Extremadamente alta: ($16 \leq mCd \leq 32$) Ultra alto: ($mCd \geq 32$)

Índices basados en la movilidad y especiación del metal			
Índice	Ecuación	Variables (mg/kg)	Significado
ICF y GCF	$ICF = \frac{F1 + F2 + F3}{F4}$ $GCF = \sum ICF$	F1: Fracción intercambiable y asociada a carbonatos F2: Fracción reductora F3: Fracción ligada a materia orgánica y sulfuros. F4: Fracción residual	Bajo: (ICF < 0; GCF < 6) Moderado: (1 < ICF < 3; 6 < GCF < 12) Considerable: (3 < ICF < 6; 12 < GCF < 24) Alto: (ICF > 6; GCF > 24)
Índices basados en la movilidad y especiación del metal			
Índice	Ecuación	Variables (mg/kg)	Significado
RAC	$RAC = \frac{F1}{\sum F1 + F2 + F3 + F4}$	F1: Fracción intercambiable y asociada a carbonatos F2: Fracción reductora F3: Fracción ligada a materia orgánica y sulfuros. F4: Fracción residual	Riesgo nulo: (RAC < 1%) Riesgo bajo: (RAC: 1% - 10%) Riesgo medio: (RAC: 11% - 30%) Riesgo alto: (RAC: 31% - 50%) Riesgo muy alto: (RAC > 50%)
Índices basados en la toxicidad del metal			
Índice	Ecuación	Variables (mg/kg)	Significado
RI	$Cif = \frac{Cx}{Cb}$ $Eri = Tri * Cif$ $RI = \sum_{i=1}^n Eri$	Cif: Factor de contaminación. Cx: Concentración de metales en la muestra. Cb: Concentración de metales de fondo. Eri: Factor individual de contaminación. Tri: Factor de respuesta tóxica (Cd: 30; Cu: 5; Pb: 5; Zn: 1; Cr: 2).	Bajo: (RI < 150) Moderado: (1,50 ≤ RI < 300) Considerable: (300 ≤ RI < 600) Muy alto: (RI ≥ 600)
Índices compuestos			
Índice	Ecuación	Variables (mg/kg)	Significado
mRAC	$mRAC = \frac{\sum_{i=1}^n Tri \cdot RACi}{\sum_{i=1}^n Tri}$	RACi: Porcentaje de cada metal en F1 Tri: Factor de respuesta tóxica (Cd: 30; Cu: 5; Pb: 5; Zn: 1; Cr: 2)	Sin potencial de efectos adversos: (mRAC < 1) Bajo potencial de efectos adversos: (1 ≤ mRAC < 10) Potencial medio de efectos adversos: (10 ≤ mRAC < 30) Potencial alto de efectos adversos: (30 ≤ mRAC < 50) Potencial muy alto de efectos adversos: (mRAC ≥ 50)
TU	$\sum TU = \sum_{j=1}^n \frac{C_E^j}{C_{PEL}^j}$	C _E ^j : Concentración total de metal j, en una estación E C _{PEL} ^j : PEL de un metal j, en una estación E	Riesgo de toxicidad: (ΣTU ≥ 1)

CAPITULO III

3. RESULTADOS

3.1 Análisis comparativo del contenido total de metales en sedimentos y suelos en estudios previos realizados por continentes y en zonas protegidas

3.1.1 Por continentes

En la tabla 9 se muestran valores de concentraciones de metales en sedimentos y suelos en estudios publicados con índice JCR en diferentes localizaciones alrededor del mundo.

Tabla 9: Contenidos de metales totales en sedimentos y suelos en estudios previos por continentes (mg/kg)

Continente	Cuerpo de agua, Lugar	Uso*	Fe	Al	Mn	Cr	Cd	Cu	Pb	Zn	Co	Hg	Ni	Referencias
África	Lagos Lake, Nigeria	U	-	-	-	-	61,5	21,2	37,1	5,69	-	-	5,07	Bawa et al, 2018
	Laguna Burullus, Egipto	P	-	-	-	3,43 - 53,0	-	23,7 - 57,7	-	33,8 - 212	-	-	12,3 - 53,3	Khalil & El - Gharabawy, 2016
	Qaroun Lake, Egipto	AP	-	-	-	-	-	4,11 - 79,2	10,4 - 29,8	13,1 - 103	-	-	22,2 - 91,1	Abdel - Satar et al., 2015
	Lake Nasse, Egipto	AP	-	-	-	-	-	21,8	10,9	35,4	-	-	27,6	Elkobtan et al., 2014
	Younde Lake, Camerún	U	-	-	-	-	-	0,00 - 389	23,4 - 496,8	36,7 - 872	-	-	12,1 - 63,5	Leopold., et al 2012
	Naivasha Lake Basin, Kenia	P	-	-	-	-	-	0,65 - 2,39	15,8 - 49,7	24,4 - 60,3	-	-	36,0 - 89,0	Njou et al., 2011
Europa	Áreas protegidas en Polonia	P	-	-	-	-	-	14,1 - 31,7	5,60 - 38,8	35,1 - 278	-	-	4,60 - 15,3	Cieslewicz et al., 2018
	Szeroki Bór Peat Bog, Polonia ^b	P	1000 - 2000	-	2,00 - 7,00	-	0,500	-	40,0 - 49,0	10,0 - 15,0	-	-	-	Borgulat et al., 2017
	Roztocze, Polonia ^b	P	-	-	13,3 - 22,4	0,38 - 0,60	-	9,05 - 11,3	1,67 - 1,83	4,52 - 65,2	-	-	0,780 - 1,52	Mazurek et al., 2017
	Cuerpos de agua Pozan, Polonia	P	-	-	-	31,2	2,80	4,00 - 32,5	2,52 - 49,4	18,7 - 157	-	-	6,18 - 47,6	Goldyn et al, 2015
	Noreastern Lakes, Polonia	P	-	-	-	-	-	3,00 - 32,4	2,70 - 70,0	35,2 - 190	-	-	2,90 - 28,3	Tylmann & Wisota, 2011
	Kielce Lake, Polonia	U	-	-	-	-	-	1,20 - 2,80	47,2 - 291	9,7 - 68,0	-	-	-	Rabajczyk et al. 2011
	Bahía Vidy, Geneva Lake, Suiza	P	-	-	-	-	-	33,0 - 266	16,4 - 126	70,0 - 545	-	-	29,0 - 71,0	Poté et al., 2008
	Lake Rouge, Estonia	P	-	-	-	-	-	10,1 - 17,7	9,40 - 17,8	32,3 - 42,5	-	-	-	Lepane, et al., 2007
	Lakes of Southeastern Poland	P	-	-	-	-	-	26,0 - 36,0	32,0 - 81,0	60,0 - 126	-	-	-	Solecky & Chibowski, 2000
	Lakes of West Poland	P	-	-	-	-	-	2,05 - 2,95	9,70 - 13,4	-	-	-	1,60 - 2,95	Szymanowska et al., 1999
Albano Lake & Adriatic sea	P	-	-	-	-	-	0,00 - 128	3,00 - 47,0	26,0 - 87,0	-	-	7,00 - 39,0	Calanchi et al., 1996	
Asia	Uzunçayır Dam Lake, Turquía	AP	31,7	-	632	97,3	0,17,0	29,5	11,3	62,8	-	0,010	238	Kutlu, 2018
	Urmia Lake, Irán ^b	P	3,10	-	-	-	0,400	58,0	31,0	129	-	-	81,0	Mohammadi et al, 2018
	Baoxiang River, China	P	-	-	-	68,7	-	133	118	237,8	-	-	33,8	Xiao et al, 2018

Continuación Tabla 9: Contenidos de metales totales en sedimentos y suelos en estudios previos por continentes (mg/kg)

Continente	Cuerpo de agua, Lugar	Uso *	Fe	Al	Mn	Cr	Cd	Cu	Pb	Zn	Co	Hg	Ni	Referencias
Asia	Chaohu Lake, China	U	-	-	-	35,0	-	9,95	6,39	91,5	-	-	3,75	Yin et al 2018
	Nansihu Lake, China	P	33,2	57,1	0,73	81,4	-	24,1	24,92	108,4	-	-	43,7	Zhuang et al, 2018
	Liaohu River, China	UP	-	-	-	36,5	1,42	18,4	11,5	54,4	-	-	16,5	Ke et al. 2017
	Luanhe River Estuary, China	P	-	-	-	11,6 - 76,2	0,0200 - 0,240	9,60 - 35,6	22,6 - 43,7	12,9 - 94,7	-	-	3,50 - 35,8	Liu et al. 2016
	Yongnian, China ^b	P	-	-	-	26,6 - 68,4	0,200 - 0,310	18,4 - 52,6	2,42 - 7,37	64,4 - 146	-	-	18,9 - 22,0	Xi et al., 2016
	Yangtze River, China	UP	-	-	-	79,1	0,190	24,7	23,8	82,9	-	-	31,9	Wang et al. 2015
	Yellow River, China	UP	-	-	-	61,3 - 139,5	0,100 - 0,300	14,1 - 30,3	15,5 - 24,6	39,9 - 74,6	-	-	19,3 - 34,6	Ma et al. 2015
	Vaigai River, India	UP	-	-	-	69,0	1,01	44,7	69,3	164	-	-	41,5	Paramasivam et al. 2015
	Langat River, Malasia	UP	-	-	-	-	0,10	2,68	15,5	29,7	-	-	-	Shafie et al. 2014
	Aliaga Bay, Turquía	U	-	-	-	111	1,47	321	284	86,4	-	-	-	Neser et al. 2012
	Avsar Dam Lake, Turquía	P	-	-	-	-	-	25,5 - 34,5	0,240 - 4,64	-	-	-	21,6 - 38,4	Ozturk et al. 2009
	Shefa-Rud River, Irán	UP	1,90 - 2,60	3,30 - 4,20	440 - 520	-	-	33,0 - 41,0	20,0 - 21,0	56,0 - 66,0	8,00 - 12,0	-	48,0 - 58,0	Karbassi et al. 2006
Rewalsar Lake, India	P	-	-	-	-	-	19,0 - 42,0	-	61,0 - 353	-	-	25,0 - 55,0	Das & Haake, 2003	
Norteamérica	Everglades National Park, USA ^{ab}	P	8,23	3,54	65,1	6,30	-	2,80	6,60	8,90	0,800	-	2,70	Castro et al. 2013
	Biscayne National Park, USA ^{ab}	P	3,00	1,94	21,9	6,60	-	10,4	6,80	16,8	0,400	-	2,20	Castro et al. 2013
	Big Cypress National Park, USA ^{ab}	P	2,28	3,98	14,1	11,6	-	1,60	5,10	4,80	0,450	-	2,30	Castro et al. 2013
	Ontario Lake, Canadá	U	-	-	-	-	-	105 - 113	125 - 133	394 - 419	-	-	-	Mudroch, 1993
Sudamérica	Guaíba Lake, Brasil	U	-	-	-	3,37	0,19	4,17	5,72	21,034	-	-	1,46	Capaleto et al, 2018
	Cuchivero River, Venezuela	P	394 - 457	46,9 - 74,8	-	1,25 - 3,63	0,100 - 0,300	0,390 - 3,70	70,6	6,45-11,92	0,370 - 1,82	-	1,70 - 5,75	Márquez et al, 2016
	Titicaca Lake, Perú - Bolivia	P	883 - 5940	-	83,3 - 622	-	0,300 - 3,20	6,70 - 55,5	29,7 - 161	14,9 - 940,9	14,7 - 27,7	-	6,10 - 20,6	Cáceres et al. 2013

Uso*: AP: Artificial – Periurbano; P: Periurbano; U: Urbano; UP: Urbano – Periurbano; ^{ab}: Estudio realizado en sedimentos y suelo; ^b: Estudio realizado en suelo.

De las referencias consultadas, los trabajos realizados en Asia son mayoritarios, siendo China el país con un mayor número de trabajos consultados sobre determinaciones de metales en lagos. Seguido de dicho continente se encuentra Europa donde destaca Polonia con la mayor porción de estudios analizados.

En cuanto a Sudamérica, existen pocos estudios relacionados al análisis de metales en suelos y sedimentos. Los estudios más importantes que se han realizado en esta zona han sido dentro de Brasil, Venezuela y Bolivia – Perú.

Los elementos que han sido analizados con mayor frecuencia son Cu, Pb, Zn y Ni. En cuanto a las concentraciones de los elementos dentro de cada continente, no existen concentraciones unificadas ya que la variedad de valores puede depender de la geoquímica del sitio o de fuentes de contaminación a las que esté sometido el ecosistema.

Se puede apreciar que no existen análisis consensuados de metales debido a la diversidad de elementos analizados por cada autor. La elección de un grupo de metales para realizar su análisis puede depender de los objetivos del estudio, las fuentes de contaminación del ecosistema analizado, ubicación e importancia ecosistémica entre otros.

3.1.2 Por zonas protegidas

En la tabla 10 se muestran valores de concentraciones de metales en sedimentos y suelos en estudios publicados en revistas científicas con índice de impacto JCR en diferentes zonas protegidas. Se detalla su figura de protección y como observaciones se especifican las fuentes de contaminación y / o presiones antropogénicas a las que está sometida la zona.

Tabla 10: Contenidos de metales totales en sedimentos y suelos en estudios previos por zonas protegidas (mg/kg)

Sitio, país	Figura de protección	Fe	Al	Mn	Cr	Cd	Cu	Pb	Zn	Co	Hg	Ni	Observaciones	Referencias
Drawa National Park, Wel Landscape Park, Górzno - Lidzbark Landscape Park, Polonia	Parques nacionales	-	-	-	-	-	14,1 - 31,7	5,60 - 38,8	35,1 - 278	-	-	4,60 - 15,3	Parque Nacional bajo la influencia antrópica de la ciudad de Varsovia.	Cieslewicz et al., 2018
Szeroki Bór Peat Bog, Polonia ^b	Parque nacional	1000 - 2000	-	2,00 - 7,00	-	0,500	-	40,0 - 49,0	10,0 - 15,0	-	-	-	Zona sin actividades industriales cercanas bajo la influencia de turismo y agricultura	Borgulat et al., 2017
Caohai Plateu Wetland, China	Reserva natural	-	-	-	24,5 - 58,6	1,74 - 23,4	18,3 - 23,3	20,0 - 54,3	289 - 458	-	0,170 - 1,22	-	Reserva bajo efluentes de actividades de fundición.	Hu et al., 2017
Liaohe River, China	Reserva natural	-	-	-	36,5	1,42	18,4	11,5	54,4	-	-	16,5	Cuerpo de agua afectado por descargas de efluentes provenientes de metalurgia, minería, petroquímica y agricultura.	Ke et al., 2017
Kizilirmark Delta, Turquía	Sitio Ramsar	183 - 724	-	25,3 - 315	-	-	-	34,4 - 38,5	8,63 - 72,3	-	-	19,7 - 318	Representativo humedal de Turquía, influenciado bajo poblaciones aledañas.	Ergin et al., 2017
Roztocze, Polonia ^b	Parque nacional	-	-	13,3 - 22,4	0,380 - 0,600	-	9,05 - 11,3	1,67 - 1,83	4,52 - 65,2	-	-	0,780 - 1,52	Parque nacional bajo la influencia de pesticidas provenientes de agricultura de las zonas cercanas. Estudio realizado en suelos	Mazurek et al., 2017

Continuación Tabla 10: Contenidos de metales totales en sedimentos y suelos en estudios previos por zonas protegidas (mg/kg)

Sitio, país	Figura de protección	Fe	Al	Mn	Cr	Cd	Cu	Pb	Zn	Co	Hg	Ni	Observaciones	Referencias
Kanwarjheel, India	Santuario de vida silvestre	48673 - 5112	-	218 - 349	131 - 312	-	21,5 - 202	-	103 - 150	-	-	23,2 - 76,8	Zonas de cultivos extensivos. Lago de importancia nacional.	Kumar & Jayakumar, 2017
Laguna Burullus, Egipto	Reserva natural	-	-	-	3,43 - 53,0	-	23,7 - 57,7	-	33,8 - 212	-	-	12,3 - 53,3	Zona protegida presionada por pesca, agricultura y actividades humanas	Khalil & El - Gharabawy, 2016
Yongnian, China ^b	Zona protegida para la alimentación	-	-	-	26,6 - 68,4	0,20 - 0,31	18,4 - 52,6	2,42 - 7,37	64,4 - 146	-	-	18,6 - 22,0	Zona de protección para cultivos alimenticios que está influenciada por la urbe de Pekin	Xi et al., 2016
Goplo Lake, Polonia	Parque paisajístico	-	-	-	-	-	2,20 - 126	8,20 - 292	21,0 - 901	-	-	0,00 - 16,0	Zona protegida bajo la influencia de la urbe de Griezno	Juskiewics et al., 2015
Everglades National Park, USA ^{ab}	Parque nacional	8,23	3,54	65,1	6,30	-	2,80	6,60	8,90	0,80	-	2,70	Zonas cercanas a grandes áreas urbanas e intensa gestión del agua.	Castro et al., 2013
Biscayne National Park, USA ^{ab}	Parque nacional	2,99	1,94	21,9	6,60	-	10,4	6,80	16,8	0,40	-	2,20		Castro et al. 2013
Big Cypress National Reserve, USA ^{ab}	Reserva nacional	2,27	3,98	14,1	11,6	-	1,60	5,10	4,80	0,45	-	2,30		Castro et al. 2013

^{ab}: Estudio realizado en sedimentos y suelo; ^b: Estudio realizado en suelo.

De los estudios consultados, se puede observar que estos se han desarrollado mayoritariamente en los países: China, Polonia y Estados Unidos. Es de destacar el caso de Sudamérica, ya que dentro en dicho continente no se han encontrado estudios de determinación de metales en zonas protegidas que hayan sido objeto de publicación en revistas con índice JCR.

Al igual que en la Tabla 9, se puede apreciar que no existe un consenso sobre el número y tipo de metales analizados, observándose una gran diversidad de elementos analizados por cada autor. La elección de un grupo de metales para realizar su análisis puede depender de los objetivos del estudio, fuentes de contaminación a las que puede estar sometida la reserva y su ubicación e importancia ecosistémica, entre otros.

Los elementos que han sido analizados con mayor frecuencia son Zn, Cu, Pb y Ni. Dentro de las concentraciones de elementos en cada zona protegida, no existen concentraciones unificadas. Esta variedad de valores puede depender de la geoquímica del sitio o de fuentes de contaminación a las cuales esté sometida la reserva.

El desarrollo de urbes cercanas a las zonas protegidas, actividades industriales, agricultura, la excesiva extracción del agua junto con una inadecuada gestión de los recursos hídricos, son los temas que impulsan a realizar análisis de metales en suelos y sedimentos en zonas protegidas. Dentro de las actividades industriales que tienen influencia sobre dichas áreas destaca la minería, petroquímica y metalurgia, mientras la presión principal ambiental ejercida por la agricultura es la aplicación de pesticidas.

3.2 Análisis del uso de Índices de polución para la determinación de contaminación por metales en sedimentos y suelos en estudios de zonas protegidas y Latinoamérica.

En la tabla 10 se realiza un análisis de los estudios consultados que han aplicado índices de polución para la determinación de la contaminación en sedimentos y suelos.

Tabla 10: Análisis de uso de índices de polución en estudios en zonas protegidas y en lagos de Latinoamérica

Autor, año	Zona de estudio	Índices utilizados	Conclusión
Zhang et al., 2018	Baiyang Lake, China	Igeo, RI, TU	Los metales analizados presentan alta toxicidad, pero alta especiación.
Cieslewicz et al., 2018	Drawa National Park, Wel Landscape Park, Górzno - Lidzbark Landscape Park, Polonia ^b	Igeo, EF, PLI	Contenido de metales estrechamente por encima de valores de fondo sin representar riesgos para el ecosistema
Hu et al., 2017	Caohai Plateu Wetland, China	mCd, PLI	Moderada contaminación en Hg y Zn. Contaminación considerablemente alta en Cd
Kumar & Jayakumar, 2017	Kanwarjheel, India	Igeo, EF, CF	Enriquecimiento en Cu, Cr y Zn
Ke et al., 2017	Liaohhe River, China	Igeo, RI, RAC	Cd presenta considerable riesgo ecológico dentro de la zona
Mazurek et al., 2017	Roztocze, Polonia ^b	Igeo, EF, RI	Peligrosidad para el ecosistema en Pb, Zn, Cu y Mn debido a descargas industriales
Khalil & El - Gharabawy, 2016	Laguna Burullus, Egipto	RAC	Contaminación de Zn. El 67 % de las muestras presentan alto a alto riesgo de contaminación
Márquez et al., 2016	Cuchivero River, Venezuela	Igeo, EF, PLI	Todos los metales excepto Pb, provienen de la roca madre, sin presencia de contaminación. Enriquecimiento en Cd.
Juskiewics et al., 2015	Goplo Lake, Polonia	CF	Contaminación en el norte del lago por actividades industriales mientras que en el sur por agricultura.
Cáceres et al., 2013	Titicaca Lake, Bolivia	Igeo, EF, RAC	Riesgo moderado de liberación de Zn, Pb, Cd, Mn a la columna de agua. Sin contaminación por Cu, Mn, Co y Ni.

^b: Estudio realizado en suelos

De los análisis mostrados en la Tabla 10, se puede apreciar que los principales casos de contaminación se dan por los elementos Zn, Cu y Pb.

La tabla 10 se puede observar que los índices basados en la relación entre el contenido total de metal y el valor de fondo mayormente aplicados son Igeo, EF y PLI. En cuanto a la determinación

de toxicidad, es frecuentemente utilizado RI. Dentro de los índices basados en la movilidad y especiación del metal destaca RAC y en referencia a los índices compuestos ha sido utilizado TU en una ocasión.

Los índices de polución han tenido mayor aplicación en sedimentos de zonas protegidas; sin embargo, en el estudio realizado en Roztocze – Polonia han sido utilizados los índices Igeo, EF y RI.

3.3 Análisis de concentraciones de metales en muestras de sedimentos y suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha.

3.3.1 Propiedades físicas de sedimentos y suelos

En la tabla 11 se muestran los porcentajes de arena limo y arcilla, así como el contenido total de materia orgánica (TOC) y el grupo textural al que pertenece cada muestra de sedimentos y suelos de la RBL.

Tabla 11: Propiedades físicas de sedimentos y suelos de la RBL

Puntos de muestreo	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	TOC (%)	Grupo textural
<i>Sedimentos:</i>					
SE1: Muelle	5.0	60	35	0.100	Franco limoso
SE2: Zona profunda	22	28	50	0.880	Franco arcilloso
SE3: Des. Playayacu	48	34	18	5.88	Franco
SE4: Des. Pishira	10	53	37	0.200	Franco arcilloso limoso
SE5: Caño	12	55	33	0.680	Franco arcilloso limoso
SE6: Río Playayacu	41	33	26	0.930	Arcillo Limoso
SE7: Río Pishira	42	40	18	0.120	Franco
<i>Suelos</i>					
SO1: Pozo antiguo	55	33	12	1.78	Franco Arenoso
SO2: Estación	44	44	12	2.12	Arcilloso
SO3: Instituto	50	39	11	6.10	Franco
SO4: Pozo Jivino B	26	40	34	1.74	Franco arcilloso
SO5: Sendero Caimán	38	42	20	5.63	Franco
SO6: Pozo Laguna	33	49	18	3.68	Franco

En la tabla 11 se puede apreciar que la textura de los sedimentos y suelos de la RBL en su mayoría están compuestos por el grupo textural franco con sus subgrupos franco limoso y franco arcilloso. El mayor contenido de TOC se encuentra en la muestra SE6 correspondiente al río Playayacu. Este río es utilizado por la comunidad para lavar ropa, en vista que no disponen de agua potable para estos menesteres, si bien no lo hace toda la población, si se aprecia que diariamente de 3 a 4 personas utilizan el río para el lavado de su ropa. Adicionalmente en el punto de desembocadura del Playayacu hay una gran cantidad de lechuguines, que podría ser indicativo de eutroficación, si bien la laguna está en un proceso mesotrófico, la sección correspondiente a la desembocadura del Playayacu se observa visualmente que acumula mucha más vegetación que las orillas restantes de la laguna.

3.3.2 Concentraciones totales

En la Tabla 12 se muestran concentraciones de metales en sedimentos y suelos en mg / kg correspondientes a cada punto de muestreo dentro de la Reserva Biológica de Limoncocha.

Tabla 12 a: Concentraciones totales de metales en los sedimentos de la RBL

Punto y referencia	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
SE1: Muelle	6600	1,24	12,6	1,33	5,34	0,0146	104	202	12,2	2,97	33,8
SE2: Zona profunda	7000	1,33	12,8	1,68	4,64	0,0112	109	216	12,7	3,57	30,5
SE3: Desemb. Playayacu	5600	1,11	12,1	1,41	3,79	0,0106	70,7	214	9,50	4,04	27,1
SE4: Desemb. Pishira	6700	1,12	12,3	1,39	4,82	0,0107	83,1	215	11,9	4,23	20,0
SE5: Caño	5900	1,18	12,5	1,07	4,36	0,012	86,6	213	10,2	3,54	26,6
SE6: Río Playayacu	5900	0,494	12,4	0,826	4,10	0,0138	55,0	229	8,13	3,02	29,9
SE7: Río Pishira	6900	0,320	12,2	1,15	3,91	0,0135	54,5	239	8,42	2,19	37,4

Tabla 12 b: Concentraciones totales de metales en los suelos de la RBL

Punto y referencia	Al	As	Ba	Cd	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
SO1: Pozo Antiguo	12600	0,277	22,1	0,00800	0,040	40,6	227	6,37	0,259	0,426
SO2: Estación	6680	0,443	24,9	0,0440	0,0200	48,4	305	5,12	0,148	0,224
SO3: Instituto	6550	0,330	24,4	0,00900	0,0160	30,8	142	4,01	0,220	0,742
SO4: Pozo Jivino B	6110	0,245	24,8	0,00900	0,03	38,8	208	5,18	0,168	0,184
SO5: Sendero "El Caimán"	9760	0,291	25,2	0,00900	0,030	68,2	337	5,77	0,329	0,401
SO6: Pozo Laguna	6370	0,918	22,9	0,0100	0,020	48,1	226	7,21	0,290	0,208

Como valores promedio en sedimentos en unidades de mg / kg, se ha obtenido Al: 6370 ± 556 ; As: $0,971 \pm 0,395$; Ba: $12,4 \pm 0,24$; Cd: $1,27 \pm 0,276$; Co: $4,42 \pm 0,55$; Cr: $0,0123 \pm 0,00161$; Cu: $80,4 \pm 21,7$; Mn: $218 \pm 12,1$; Ni: $10,4 \pm 1,86$; Pb: $3,37 \pm 0,70$; Zn: $29,3 \pm 5,56$.

En cuanto a suelos, los valores promedio en unidades de mg / kg son: Al: 8006 ± 2610 ; As: $0,417 \pm 0,256$; Ba: $24,1 \pm 1,25$; Cd: $0,0146 \pm 0,0144$; Co: $0,0261 \pm 0,00843$; Cu: $45,8 \pm 12,8$; Mn: $241 \pm 70,2$; Ni: $5,61 \pm 1,11$; Pb: $0,24 \pm 0,0702$; Zn: $0,336 \pm 0,213$.

3.3.3 Concentraciones de fondo

Como valores de fondo para suelos y sedimentos se han tomado las concentraciones teóricas de rocas sedimentarias de tipo pizarra propuestas por Turekian y Wedepohl (1961). En la Tabla 13, se muestran los valores de fondo para cada uno de los metales analizados dentro de la RBL.

Tabla 13: Concentraciones de fondo para sedimentos adoptados para la RBL

Elemento	Concentración teórica de fondo (mg/kg)
Al	80000
As	13
Ba	580
Cd	0,3
Co	19
Cr	90
Cu	95
Mn	850
Ni	68
Pb	20
Zn	95
Pb	20

3.4 Comparativa de concentraciones obtenidas de suelo y sedimento con SQG y criterios legales

3.4.1 Comparativa con SQG

Únicamente se comparan los valores de concentraciones totales de metales en sedimentos con SQG, dado que de la bibliografía consultada no se han encontrado valores para suelos. Los SQG utilizados son los valores consensuados propuestos por McDonald et al., (2000). En la figura, se ha realizado una comparación de las concentraciones totales en mg / kg en cada punto de muestreo con TEL, ERL, PEL y ERM. Se analizan los elementos: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn ya que para estos se encuentran desarrolladas SQG en la bibliografía.

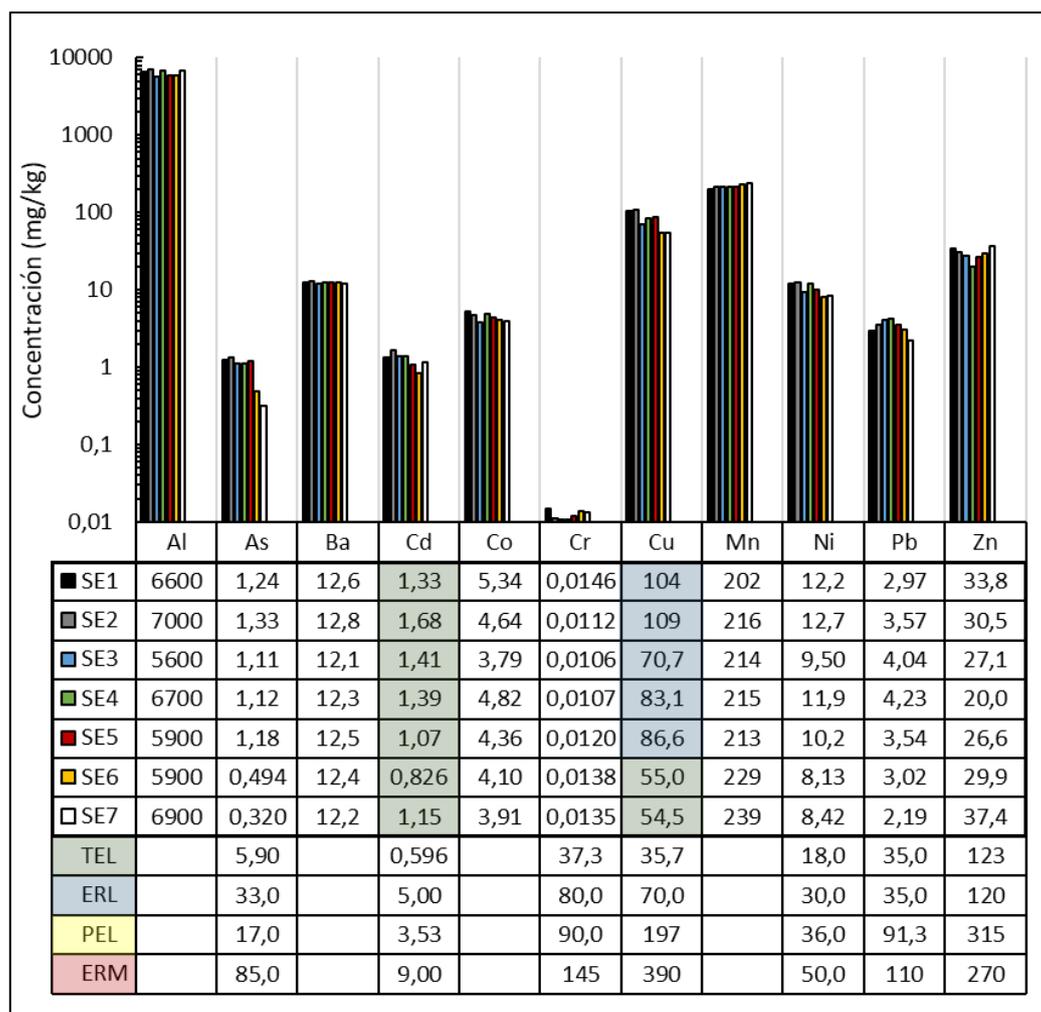


Figura 4: Comparación de concentraciones de elementos medidas en sedimentos de elementos en cada punto de muestreo frente a SQG

De las concentraciones de metales analizadas, se puede determinar que Cd supera en todos los puntos de muestreo el valor de TEL. Al superar este valor, dicho elemento podría provocar efectos adversos en poblaciones bénticas únicamente y puntualmente en raras ocasiones. Por otro lado, Cu supera en cinco de siete puntos de muestreo el valor de ERL, representando así que podrían ocurrir efectos adversos de carácter raro, es decir, con más frecuencia que Cd; adicionalmente en los otros dos puntos supera el valor de TEL.

En cuanto a PEL y ERM, ningún elemento supera dichos valores, mostrando que las concentraciones de metales analizadas no podrían representar efectos frecuentes adversos en las poblaciones bénticas.

En la figura 5 se muestran los valores medidos de mERLq y mERMq para cada punto de muestreo de sedimentos. Se puede observar que tanto mERLq y mERMq no superan el valor de 1, representando así incidencia baja de toxicidad para todos los elementos analizados.

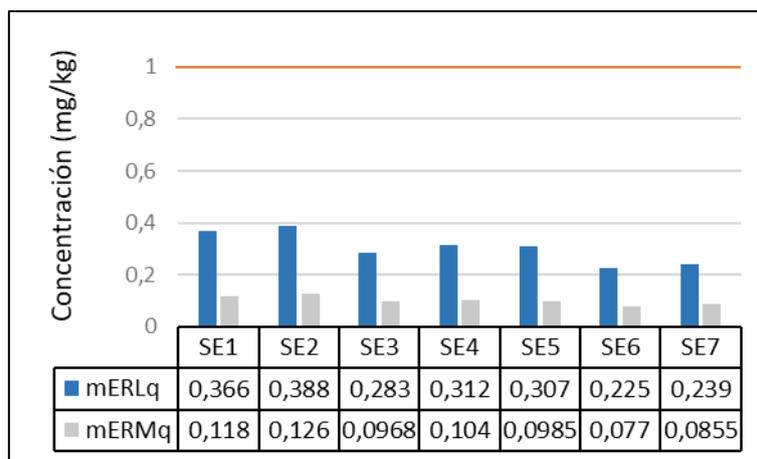


Figura 5: valores de mERLq y mERMq para cada punto de muestreo de sedimentos.

3.4.2 Comparativa con criterios legales

En lo referente a sedimentos, en la tabla 14a, se realiza una comparación de los elementos Cd, Cr, Cu, Pb y Zn debido a que el cuerpo legal “Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life” propuesto por CCME (2001) plantea límites máximos únicamente para dichos metales. Se ha adoptado normativa canadiense dado que en Ecuador no existen límites máximos para metales en sedimentos.

Tabla 14a: Comparación de concentraciones de metales en mg / kg en sedimentos de la RBL con Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life

Punto y referencia	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
SE1: Muelle	1,33	0,0146	104	2,97	33,8
SE2: Zona profunda	1,68	0,0112	109	3,57	30,5
SE3: Desemb. Playayacu	1,41	0,0106	70,7	4,04	27,1
SE4: Desemb. Pishira	1,39	0,0107	83,1	4,23	20,0333
SE5: Caño	1,07	0,012	86,6	3,54	26,6
SE6: Río Playayacu	0,826	0,0138	55	3,02	29,9
SE7: Río Pishira	1,15	0,0135	54,5	2,19	37,4
Límite	0,6	37,3	35,7	35	123

En todos los puntos de muestreo, los elementos Cd y Cu superan el límite máximo permisible, mientras que en los elementos restantes existe un amplio rango para superar el máximo establecido.

En la tabla 14 b se realiza una comparación de los elementos Cd, Cu, Ni, Pb y Zn establecidos por la normativa ecuatoriana de calidad ambiental para suelos con los valores medidos de metales en suelos de la RBL.

Tabla 14b: Comparación de concentraciones de metales en mg / kg en suelos de la RBL con normativa ecuatoriana de calidad ambiental para suelos

Punto y referencia	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
SO1: Pozo Antiguo	0,00763	40,608	6,367	0,259	0,426
SO2: Estación	0,0439	48,375	5,116	0,148	0,224
SO3: Instituto	0,0088	30,817	4,011	0,22	0,742
SO4: Pozo Jivino B	0,00871	38,82	5,177	0,168	0,184
SO5: Sendero "El Caimán"	0,00864	68,244	5,767	0,329	0,401
SO6: Pozo Laguna	0,00982	48,133	7,208	0,29	0,208
Limite	0,5	25	19	19	60

En la figura 14b se observa que, en todos los puntos de muestreo de suelo, ningún elemento analizado ha superado las concentraciones máximas permisibles de la normativa ecuatoriana de calidad ambiental para suelos.

3.5 Aplicación de índices

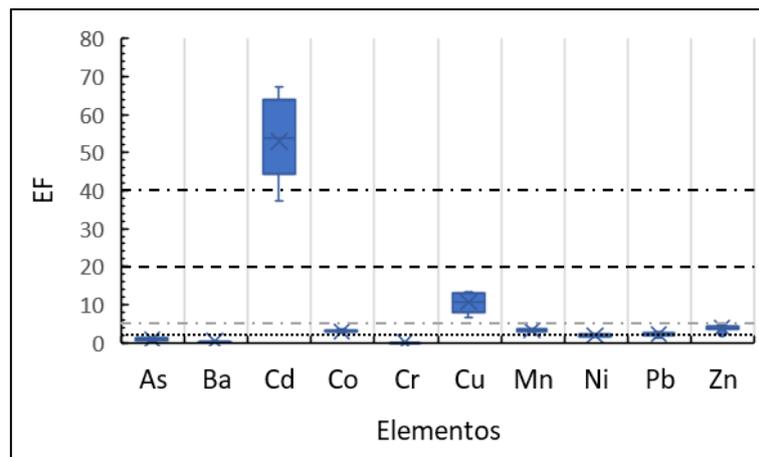
En el presente estudio, para sedimentos se han aplicado índices basados en la relación entre el contenido total del metal y su valor de fondo (EF, Igeo, PLI y mCd), índices basados en la toxicidad del metal (RI) e índices compuestos (TU).

En estudios realizados en suelos en zonas protegidas, los índices mayormente utilizados han sido los basados en la relación entre el contenido total del metal y su valor de fondo: EF, Igeo y PLI, donde se han obtenido resultados satisfactorios sobre la evaluación de la contaminación por metales (Cieslewicz et al., 2018; Mazurek et al., 2017), por lo tanto, los mismos serán utilizados para la evaluación de suelos de la RBL.

3.5.1 Interpretación de polución basados en la relación entre el contenido total de metal y su valor de fondo

Factor de enriquecimiento (EF)

Como elemento conservativo para la determinación de EF se ha utilizado Al, dado que este elemento es resistente a la meteorización química y no participa activamente en ciclos geoquímicos (Cieslewicz et al., 2018).



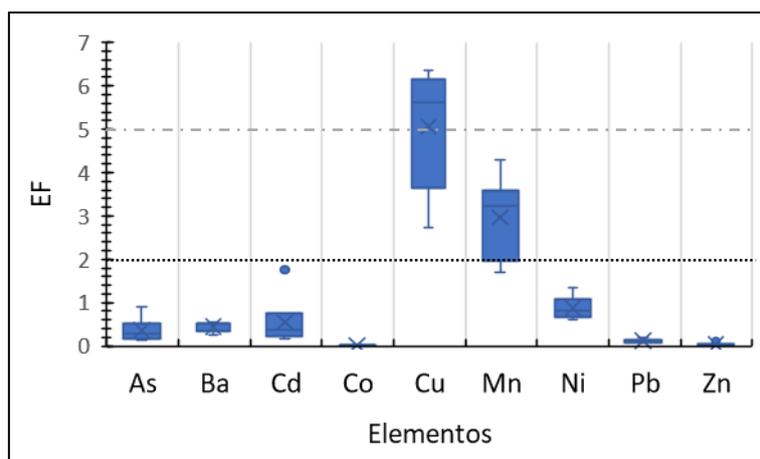
..... Enriquecimiento mínimo

-- Enriquecimiento significativo

-- Enriquecimiento moderado

... Enriquecimiento muy alto

Figura 6a: Factor de enriquecimiento aplicado a sedimentos de la RBL



..... Enriquecimiento mínimo

-- Enriquecimiento moderado

Figura 6b: Factor de enriquecimiento aplicado a suelos de la RBL

En la figura 6a correspondiente a sedimentos, se puede apreciar que los elementos As, Ba y Cr presentan mínimo enriquecimiento en todas las muestras analizadas. Elementos como Ni y Pb presentan en algunas de las muestras analizadas enriquecimiento mínimo; Ni en las muestras SE3, SE4 y SE7 correspondientes a la desembocadura del río Playayacu, río Playayacu y río Pishira, mientras que Pb en las muestras S1 y S7 correspondientes al río Playayacu y río Pishira.

Los elementos Co, Mn y Zn muestran moderado enriquecimiento en todas las muestras analizadas de sedimentos, sin embargo, Ni y Pb presentan moderado enriquecimiento en algunos puntos. Ni en las muestras SE1, SE2, SE4 y SE5 correspondientes al muelle, zona profunda, desembocadura del río Pishira y caño, mientras que Pb en las muestras SE2, SE3, SE4, SE5, SE6 correspondientes a la zona profunda, desembocadura del río Playayacu, desembocadura del río Pishira, caño, y río Playayacu.

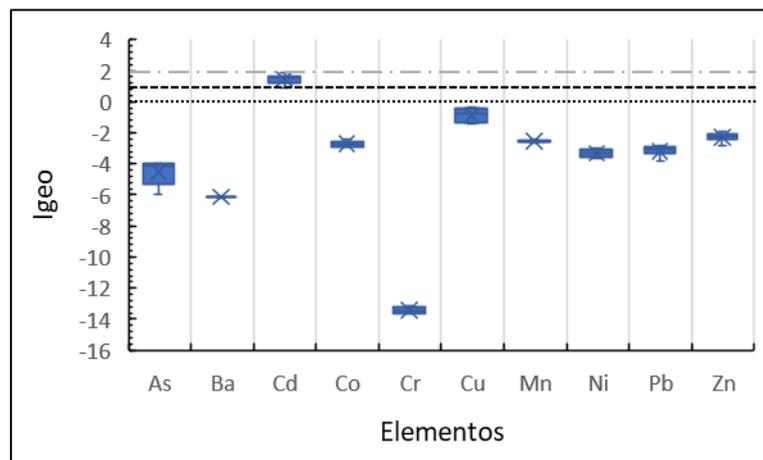
En la figura 6a se muestra que Cu muestra un enriquecimiento significativo en todos los puntos analizados, mientras que Cd presenta enriquecimiento alto y muy alto en todos los puntos. Por lo tanto, EF muestra que podría existir mayor probabilidad de que el elemento Cd represente mayor riesgo para el ecosistema de la Reserva Biológica Limoncocha.

En estudios realizados por Chávez et al., (2016), se expuso que las zonas agrícolas de Ecuador de la zona suroeste, especialmente las que están destinados a la producción de cacao muestran cantidades significativas de Cd, superando máximos permisibles por la normativa ambiental ecuatoriana. Una de las mayores actividades económicas que se dan en la RBL es la agricultura, por lo tanto, dicha actividad podría ser una fuente de Cd para los sedimentos de la RBL.

En la figura 6b se observa que los elementos As, Ba, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn muestran mínimo enriquecimiento en todos los puntos de muestreo de suelos de la RBL. Todas las muestras de suelo de Mn presentan moderado enriquecimiento con excepción de SO1 correspondiente a pozo antiguo que muestra mínimo enriquecimiento. Es de destacar el elemento Cu, dado que todas sus muestras presentan enriquecimiento moderado y significativo. Las de enriquecimiento significativo comprenden las muestras SO2, SO4, SO5 y SO6 que corresponden a la estación, pozo Jivino B, sendero "El Caimán" y el pozo laguna.

Índice de geoacumulación (Igeo)

Los valores de fondo utilizados para la determinación de Igeo son los propuestos por Turekian y Wedepohl (1961).

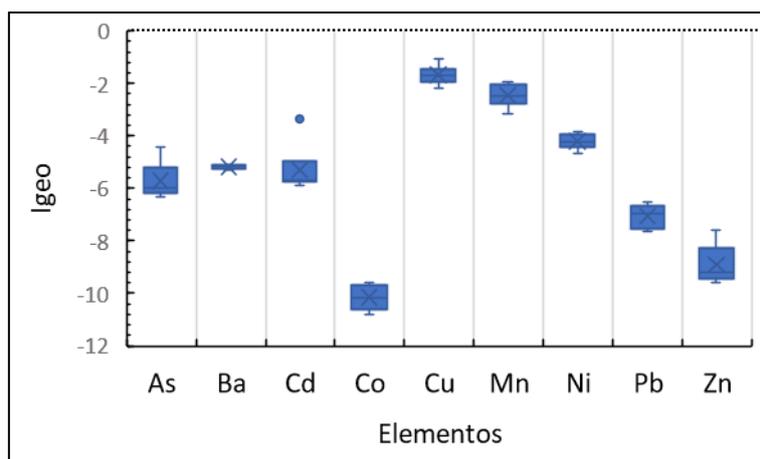


..... No contaminado

-- No contaminado - moderado

_ Contaminación moderada

Figura 7a: Igeo aplicado a sedimentos de la RBL



..... No contaminado

Figura 7b: Igeo aplicado a sedimentos de la RBL

En la figura 7a, se muestra que, en todos los puntos analizados, los elementos As, Ba, Co, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn no muestran contaminación. A diferencia de EF, el indicador Igeo establece que Cu no representa contaminación para la reserva ni podría representar riesgos medioambientales.

En la figura 7a, Cd muestra moderada contaminación en todas las muestras analizadas, excepto en SE6 que se encuentra en el rango no contaminado a moderado. Aunque Igeo muestre que Cd representa menor problema ambiental que EF, pone en manifiesto que a dicho elemento hay que tomarlo en cuenta para la gestión y preservación de la RBL, principalmente enfocándose en las actividades agrícolas de la zona.

En lo que corresponde a suelos, la figura 7b expone que ninguna de las muestras analizadas supera el valor de 0, lo que muestra que de acuerdo a este índice no existe contaminación por ningún elemento que ha sido analizado.

Pollution load index PLI

En la figura 8 se muestra los valores de PLI medidos para cada punto de muestreo de sedimentos y suelos.

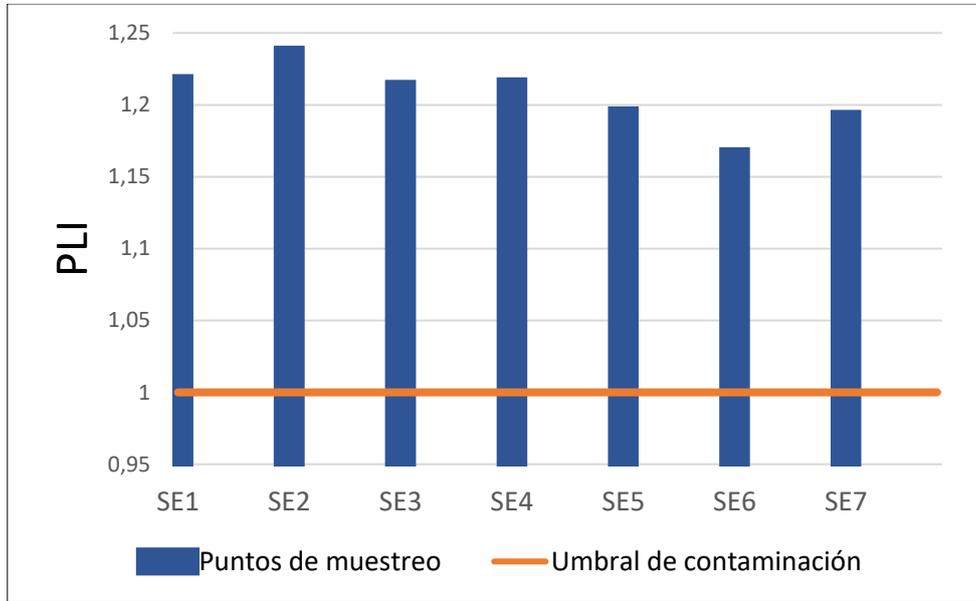


Figura 8a: PLI aplicado a los sedimentos de la RBL

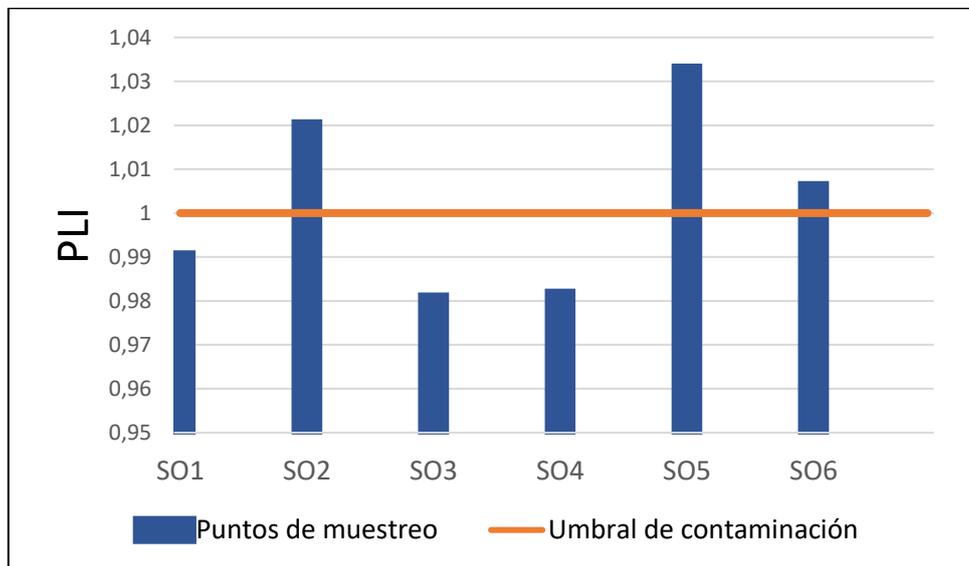


Figura 8b: PLI aplicado a los suelos de la RBL

La figura 8a, muestra que en todos los puntos de muestreo de sedimentos de la RBL existe presencia de contaminación dado que se supera el valor umbral de 1. Se puede delimitar en dos

zonas los valores medidos de PLI, la primera que abarca los puntos SE1, SE2, SE3, SE4 y otra correspondiente a los puntos SE5, SE6, SE7.

La primera zona posee valores superiores de PLI, representando mayor contaminación en los puntos más cercanos al poblado de Limoncocha, es decir, los puntos: muelle, zona profunda, desembocadura del río Playayacu y desembocadura del río Pishira, mientras que la segunda zona presenta menores valores de PLI abarcando los puntos más distantes al poblado, estos son: caño, río Playayacu y río Pishira.

El mayor valor de PLI se encuentra en SE2 correspondiente a la zona profunda del cuerpo de agua, lo que podría representar que el centro del lago acumula metales provenientes de los ríos Playayacu y Pishira.

En la figura 8b, se observa que en las muestras SO1, SO3 y SO4 correspondientes a pozo antiguo, instituto y pozo Jivino B no existe presencia de contaminación, mientras que en las muestras SO2, SO5, SO6 el valor de PLI supera el valor umbral de presencia de contaminación.

Modified degree of contamination (mCd)

En la figura 9 se muestra los valores de mCd medidos para cada punto de muestreo de sedimentos.

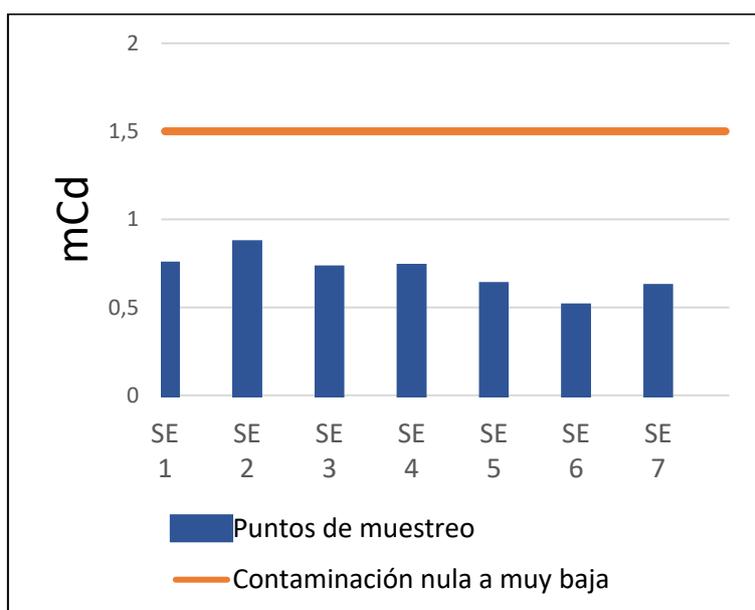


Figura 9: mCd aplicado a los sedimentos de la RBL

Si bien el PLI indicaba existencia de contaminación en todos los puntos de muestreo de la RBL, el mCd muestra que esta contaminación se encuentra en un rango de nula a muy baja. Al igual que el PLI se distinguen dos zonas una correspondiente a los puntos SE1, SE2, SE3, SE4 y otra correspondiente a los puntos SE5, SE6 Y SE7.

La primera zona presenta valores superiores de mCd y es cercana al poblado de Limoncocha, mientras que la segunda zona muestra menores valores medidos dado que se encuentra más distante al poblado.

Al igual que en PLI, el índice mCd muestra mayor valor en SE2 que corresponde a la zona profunda del lago, lo que podría representar que el centro del lago acumula metales provenientes de los ríos Playayacu y Pishira.

3.5.1.1 Interpretación de índices de polución basados en la toxicidad del metal

Riesgo potencial ecológico RI

En la figura 10 se muestran los valores de RI medidos para cada punto de muestreo de sedimentos.

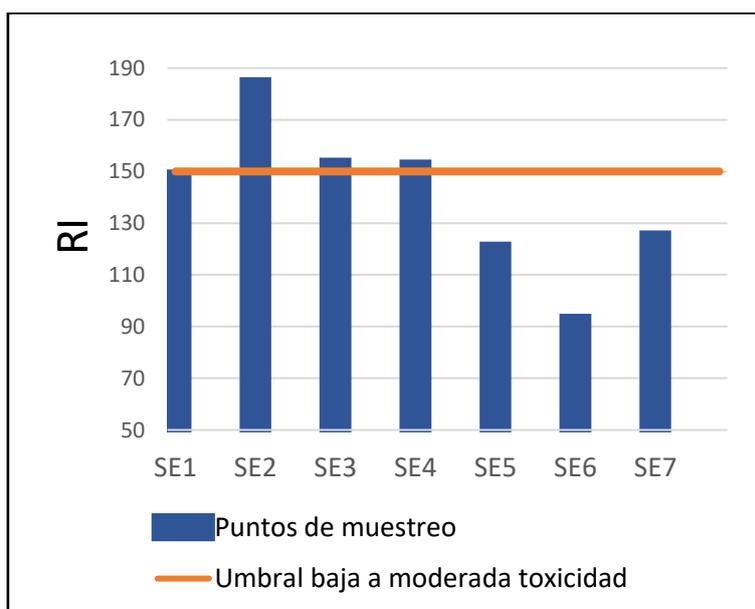


Figura 10: RI aplicado a los sedimentos de la RBL

En la figura 10, se puede apreciar que las muestras correspondientes a los puntos SE1, SE2, SE3 y SE4 muestran moderada toxicidad mientras que los puntos SE5, SE6 y SE7 presentan toxicidad baja. Nuevamente se distingue que la zona cercana al poblado se ve mayormente afectada por actividades antrópicas.

Al igual que los índices PLI y mCd, la muestra SE2 correspondiente a la zona profunda del lago presenta mayor problemática medioambiental. Reiteradamente podría deberse a que esta zona acumula metales provenientes de los ríos adyacentes.

3.5.1.2 Interpretación de índices de polución compuestos

Toxic Units (TU)

En la figura 11 se muestran los valores de TU medidos para cada punto de muestreo de sedimentos.

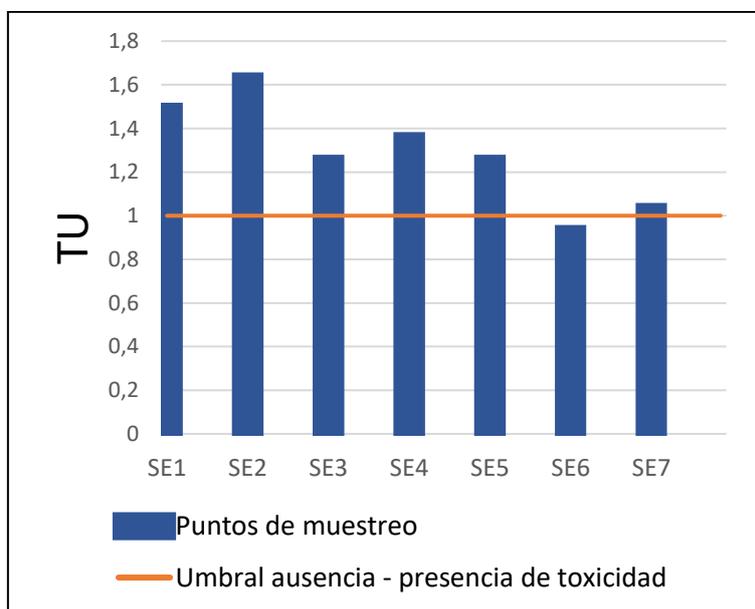


Figura 11: TU aplicado a los sedimentos de la RBL

La figura muestra que en todos los puntos de muestreo con excepción en SE6, existe presencia de toxicidad. Mediante la aplicación de TU, la presencia de toxicidad podría representar efectos adversos sobre las poblaciones bénticas.

Se puede apreciar que el mayor valor de TU se encuentra en la muestra SE2 correspondiente a la zona profunda del lago. La acumulación de metales en dicha zona podría afectar a la toxicidad en la zona central del lago Limoncocha.

CAPITULO IV

4. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo un análisis exhaustivo de más de 40 publicaciones científicas JCR sobre contenidos en metales de lagos del mundo con especial atención a zonas protegidas. En ambos casos las zonas con mayor número de trabajos es Asia y particularmente China habiéndose encontrado escasos trabajos en lagos de Sudamérica. Los elementos que han sido analizados con mayor frecuencia son Cu, Pb, Zn y Ni tanto en zonas no protegidas como protegidas, aunque el número y tipo de metales estudiados depende en cada caso de aspectos como objetivos del estudio, fuentes de contaminación, ubicación e importancia ecosistémica entre otros.

Al comparar las concentraciones de metales con SQG se ha podido determinar que Cd supera en todos los puntos de muestreo el valor de TEL, lo que provocaría efectos adversos en poblaciones bénticas únicamente y puntualmente en raras ocasiones. A su vez, Cu supera en la mayoría de puntos de muestreo el valor de ERL representando así que podrían ocurrir efectos adversos de carácter raro, es decir, con más frecuencia que Cd. Sin embargo, es de destacar que los valores de mERLq y mERMq no superan el valor de 1, lo que representaría baja incidencia de toxicidad. Al comparar las concentraciones de metales en sedimentos y suelos, se superaron los valores planteados por la normativa canadiense en sedimentos con los elementos Cd y Cu, mientras que las concentraciones de metales en suelos no superaron la normativa ecuatoriana.

Se han aplicado diversos índices de contaminación para la determinación de la calidad de los suelos y sedimentos de la RBL. En aquellos en los que ha sido necesario valores de fondo se utilizaron las concentraciones teóricas de fondo propuestas por Turekian y Wedepohl (1961). Estos valores han sido utilizados en otras áreas de estudio de Sudamérica. Como, por ejemplo, Márquez et al., (2016) en Venezuela y por Cáceres et al., (2013) en Bolivia.

Los índices basados en la geoquímica del sitio y el contenido total de metales muestran que los elementos Cd y Cu muestran mayor problemática medioambiental en los sedimentos de la RBL. EF mostró enriquecimiento alto y muy alto para el elemento Cd, mientras que Cu mostró enriquecimiento significativo. En contraste, mediante la aplicación del índice Igeo, el elemento Cu no muestra contaminación, mientras que Cd continúa manifestando contaminación de tipo moderada. Las fuentes de dichos elementos podrían deberse a las actividades agrícolas que tienen influencia en la reserva.

La aplicación de PLI, mCd, RI y TU no proporciona resultados concluyentes sobre el nivel de contaminación, pero indican que las muestras cercanas al poblado y especialmente el centro de lago presentan mayor contaminación y toxicidad; se podría establecer que esta zona actúa como sumidero de metales provenientes de los ríos Playayacu, Pishira y de las actividades antrópicas de la zona.

En cuanto a suelos, EF muestra enriquecimiento moderado y significativo en Cu en todos los puntos de muestreo, lo que vuelve a exponer que las actividades aledañas a la reserva podrían afectar la calidad del suelo. Es de destacar que el mayor valor de PLI se encuentra en el sendero “El Caimán” que se supone que es una zona sin mayor intervención, por lo tanto, es necesario plantear evaluaciones exhaustivas de fuentes de contaminación dentro de la reserva que podrían afectar a las zonas sin influencia antrópica.

No se dispusieron de concentraciones de metales en sedimentos y suelos basadas en la movilidad y especiación, sin embargo, la determinación de índices basados en la toxicidad del metal permite tener una idea preliminar del riesgo ecológico para las especies que pueden provocar los elementos analizados en la RBL.

Con las diferentes partes integrantes del presente trabajo se ha elaborado un borrador de manuscrito que sintetiza todo el trabajo realizado y que tras incorporación de las secciones de Resultados y Discusión constituirá un manuscrito para envío a publicación a una Revista Científica con Índice de Impacto JCR. La aportación principal del manuscrito es el establecimiento por primera vez de la calidad de suelos y sedimentos por metales de una zona protegida de la Amazonia Ecuatoriana, utilizando SQGs y diversos Indicadores de Polución.

CAPITULO V

5. REFERENCIAS

Abdel-Satar, A., G., Mohamed, 2015. Heavy metals fractionation and risk assessment in surface sediments of Qarun and Wadi El-Rayan Lakes, Egypt, *Environmental monitoring and assessment*, 187, 6.

Abraham, G., S., Parker, R., 2008, Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland - New Zealand, *Environmental Monitoring and Assessment*, 136, 227–238.

Alvarez-Guerra, M., J., Viguri, M., Casado-Martínez, T., DelValls., 2007, Sediment Quality Assessment and Dredged Material Management in Spain: Part I, Application of Sediment Quality Guidelines in the Bay of Santander, *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3(4), 529–538.

ANZECC/ARMCANZ, 2000, Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Volume 1, Section 3.5 – Sediment Quality Guidelines. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, Canberra, Australia.

Armas, M., S., Lasso., 2011, Plan de Manejo de la Reserva Biológica Limoncocha. Ministerio del Ambiente – Ecuador.

ASTM, 2000, American Society for Testing and Materials: Standard test method for particle-size analysis of soils. D 422–63, 1998, Annual book of ASTM standards 04.08:10–17, ASTM, Philadelphia, PA, 2000.

Bastami, K.D., Bagheri, H., Kheirabadi, V., Zaferani, G.G., Teymori, M.B., Hamzehpoor, A., Soltani, F., Haghparast, S., Harami, S.R.M., Ghorghani, N.F., Ganji, S., 2014, Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 81(1), 262 - 267.

Batley, G.E., Maher, W.A., 2001, Development and application of ANZECC and ARMCANZ sediment quality guidelines, *Australasian Journal of Ecotoxicology*, 7, 81–92.

Bawa-Allah, K., J., Saliu, O., Adebayo., 2018, Integrated assessment of the Heavy Metal Pollution Status and Potential Ecological Risk in the Lagos lagoon, South West, Nigeria, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 10.1080/10807039.2017.1384694.

Bebianno, M., C., Pereira, F., Rey, A., Cravo, D., Duarte, G., D'Errico, F., Regol, 2015, Integrated approach to assess ecosystem health in harbor areas. *Science of the Total Environment*, 514, 92 – 107.

Belin, S., Sany, T., Hashim, R., Rejid, M., Salleh, A., Safari, O., 2014, A review of strategies to monitor water and sediment quality for a sustainability assessment of marine environment, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 813–833.

Bhuiyan, M., N., Suruvi, S., Dampare, B., Islam, M., Quraishi, S., Ganyaglo, S., Suzuki, 2011, Investigation of the possible sources of heavy metal contamination in lagoon and canal water in the tannery industrial area in Dhaka, Bangladesh, *Environmental Monitoring and Assessment* 175(1–4), 633–649

Birch, G., 2016, Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review, *Science of the Total Environment*, 580, 813–831

Bodin, N., N., Gom, S., Thiaw, O., Morais, L., Loc, F., Chartierd, E., Augerd, D., Chiffolleaud, 2013, Assessment of trace metal contamination in mangrove ecosystems from Senegal, West Africa, *Chemosphere*, 90 (2), 150-157.

Bonnail, E., L., Buruaem, L., Morais. G., Araujo, D., Abessa, A., Sarmiento, T., Del Valls., 2017, Integrative assessment of sediment quality in lower basin affected by former mining in Brazil. *Environmental geochemistry health*, 10.1007/s10653-017-9996-4.

Borgulat, J., Mętrak, M., Staszewski, T., Wiłkomirski, B., Suska-Malawska, M., 2018, Heavy metals accumulation in soil and plants of polish peat bogs, *Polish Journal of Environmental Studies*, 27(2), 537-544.

Bünemann, E., G., Bongiorno, Z., Bai, R., Creamer, G., De Deyn, R., Goede, L., Fleskens, V., Geissen, T., Kuyper, P., Mäder, M., Pulleman, W., Sukkel, J., Van Groenigen, L., Brussaard., 2018, Soil quality – A critical review, *Soil Biology and Biochemistry*, 120, 105–125.

Cáceres, L., O., Ramos, S., Valdez, R., Choque, R., Choque, S., Fernández, O., Stracek, P., Bhattacharya., 2013, Fractionation of heavy metals and assessment of contamination of the sediments of Lake Titicaca, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 9979–9994.

Calanchi, N., F., Lucchini, E., Dinelli., 1996, Chemostratigraphy of Lago Albano sediments (Central Italy): Geochemical evidence of palaeoenvironmental changes in late Quaternary, *Journal of Paleolimnology*, 29 (1), 109 – 122.

Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life. Tabla 1. https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf. Consultado el 17 de mayo del 2018.

Capeleto, L., T., Tiecher, J., Souza de Oliveira, R., Andrezza, A., Vasconcellos, F., Oliveira Camargo, 2018, Sediment pollution in margins of the Lake Guaíba, Southern Brazil, *Environmental Monitoring and Assessment*, 190 (3), 16 – 26.

Castro, J., A., Fernández, V., Gonzalez-Caccia, P., Gardinali, 2013, Concentration of trace metals in sediments and soils from protected lands in south Florida: background levels and risk evaluation, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 6311–6332.

CCME, 2001, Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life, Canadian Council of Ministers of the Environment, Ottawa, Ontario.

Chavez, E., Z., He, P., Stoffella, R., Mylavarapu, Y., Li, V., Baligar., 2016, Evaluation of soil amendments as a remediation alternative for cadmium-contaminated soils under cacao plantations, *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 17571-80.

Chon H., S., Ohandja, N., Voulvoulis, 2010, Implementation of E.U. Water Framework Directive: Source assessment of metallic substances at catchment levels, *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 36-47.

Chowdhury, A., S., Maiti., 2016, Identifying the source and accessing the spatial variations, contamination status, conservation threats of heavy metal pollution in the river waters of Sunderban biosphere reserve, India. *Journal of Coastal Conservation*, 20 (3), 257 – 269.

Cieslewicz, J., M., Kobierski, M., Cichosz., 2017, Geochemical assessment of lake sediments in protected areas in Poland – a search for reference condition, *Journal of Limnology*, 77(1), 35-45.

Das, B., B., Haake., 2003, Geochemistry of Rewalsar Lake sediment, Lesser Himalaya, India: implications for source-area weathering, provenance and tectonic setting, *Geosciences Journal*, 7 (4), 299 – 312.

Deckere, E., W., De Cooman, V., Leloup, P., Meire, C., Schmitt, P., von der Ohe, 2011, Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems, *Journal of Soils and Sediments*, 11, 504 – 517.

Dudley N. 2008, Guidelines for applying protected area management categories. IUCN. 86 p. https://cmsdata.iucn.org/downloads/guidelines_for_applying_protected_area_management_categories.pdf. Consultado el 1 de mayo del 2018.

Duzgoren-Aydin, N., 2007, Sources and characteristics of lead pollution in the urban environment of Guangzhou, *Science of the Total Environment*, 385, 182-195.

ElKobtan, H., M., Salem, K., Attia, S., Ahmed, I., El-Magd., 2014. Sedimentological study of Lake Nasser; Egypt, using integrated improved techniques of core sampling, X-ray diffraction and GIS platform, *Cogent Geoscience*, 2, 1168069.

Engin, M., A., Uyanik, S., Cay., 2017, Investigation of trace metals distribution in water, sediments and wetlandplants of Kızılırmak Delta, Turkey. *International Journal of Sediment Research*, 32, 90–97.

EPA: 3050B: 1996, Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils.

Ferrier R.C., Jenkins A. (Eds), 2010, *Handbook of catchment management*, Wiley-Blackwell, Chichester College, Sussex (England).

Filzmoser, P., Garrett, R.G., Reimann, C., 2005, Multivariate outlier detection in exploration geochemistry, *Computers and Geoscience*, 31, 579–587.

GADPL., 2015. Actualización del Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial de la Parroquia Limoncocha, JCH, 12 – 86.

Geffard, A., O., His, E., Amiard, J., 2002, Relationships between metal bioaccumulation and metallothionein levels in larvae of *Mytilus galloprovincialis* exposed to contaminated estuarine sediment elutriate, *Marine Ecology Progress Series*, 233, 131 - 142.

Ghrefat, H., Yusuf, N, 2006, Assessing Mn, Fe, Cu, Zn and Cd pollution in botton sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan, *Chemosphere*, 65, 2114 – 21.

Gołdyn, B., Chudzińska, M., Barańkiewicz, D., Celewicz-Gołdyn, S., 2015, Heavy metal contents in the sediments of astatic ponds: Influence of geomorphology, hydroperiod, water chemistry and vegetation, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 118, 103-111.

Hejabi A., Basavarajappa, H., Karbassi, A., S., Monavari, 2011, Heavy metal pollution in water and sediments in the Kabini River, Karnataka, India, *Environmental Monitoring and Assessment* 182(1–4), 1–13

Hu, J., S., Zhou, P., Wu, K., Qu., 2017. Assessment of the distribution, bioavailability and ecological risks of heavy metals in the lake water and surface sediments of the Caohai plateau wetland, China, Plos one 12.

Ikem, A., Egiebor, N.O., Nyavor, K., 2003, Trace elements in water fish and sediment from Tuskegee Lake, southeastern USA, Water Air Soil Pollution, 149, 51–75.

ISO, 2005, International Standardization Organization, 2005, Soil Quality. Soil Quality - Pretreatment of samples for physico-chemical analysis. (ISO 11464), 2nd Ed. Switzerland.

Javed, T., N., Ahmad, A., Mashiatullah., 2018, Heavy Metals Contamination and Ecological Risk Assessment in Surface Sediments of Namal Lake, Pakistan, Polish Journal of environmental studies, 27 (2), 675 – 688.

Juskiewicz, W., W., Marszelewski, W., Tylmann, 2015, Differentiation of the concentration of heavy metals and persistent organic pollutants in lake sediments depending on the catchment management (Lake Gopło case study), Bulletin of Geography Physical Geography Series, 8, 71–80.

Karbassi, A., I., Bayati, F., Moattar, 2006, Origin and chemical partitioning of heavy metals in riverbed sediments, International Journal of Environmental Science and Technology, 3(1), 35-42

Ke, X., S., Gui, H., Huang, H., Zhang, C., Wang, W., Gu., 2017, Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China, Chemosphere, 175, 473 – 481.

Khalil, M., S., El-Gharabawy, 2016, Evaluation of mobile metals in sediments of Burullus Lagoon, Egypt, Marine Pollution Bulletin, 109, 655–660.

Krupadam, R. J., Smita, P., & Wate, S. R., 2006, Geochemical fractionation of heavy metals in sediments of the Tapi estuary, Geochemical Journal, 40, 513–522.

Kumar, A., S., Jayakumar, 2017, Heavy Metal Contamination in Sediments of Kanwarjheel Wildlife Sanctuary, Bihar, India, Pollution Research, 36, 48-58.

Kutlu, B., 2018, Dissemination of heavy-metal contamination in surface sediments of the Uzunçayır Dam Lake, Tunceli, Turkey, Human and Ecological Risk Assessment, 24 (8), 1-13.

Léopold, E., M., Jung, E., Emmanuel, M., Israël, K., Kim, 2012, Impact assessment of heavy metal pollution in the municipal lake water, Yaounde, Cameroon, Geosciences Journal, 16 (2), 193 – 202.

- Lepane V., Varvas M., Viitak A., Alliksaar T., Heinsalu A., 2007, Sedimentary record of heavy metals in Lake Rõuge Liinjärv, southern Estonia, *Estonian Journal of Earth Sciences*, 56 (4), 221-232.
- Li X, Poon CS, Liu PS, 2001, Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong, *Applied Geochemistry*, 16, 1361-1368.
- Liu, J., P., Yin, B., Chen, F., Gao, H., Song, M., Li., 2016, Distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the Luanhe River Estuary, northwest of the Bohai Sea, *Marine Pollution Bulletin* 109 (1), 633-639.
- Long, E.R., Ingersoll, C.G., Mac Donald, D.D., 2006, Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotient, a critical review, *Environmental Science and Technology*, 40, 1726–1736.
- Ma, X., H., Yang, W., Wu., 2015, Distribution characteristics and correlation analysis of Fe speciation in the surface sediments from different reaches along Yellow River, *Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science*, 35 (12), 3663-3669.
- Mac Donald, D., C., Ingersoll, T., Berger, 2000, Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39, 20–31
- Maher, W., Batley, G.E., Lawrence, J., 1999, Assessing the health of sediment ecosystems: use of chemical measures, *Freshwater Biology*, 41, 361–372.
- Márquez, A., G., Martínez, J., Figuera, W., Senior, A., Benítez, Á., González., 2016, Especiación de metales en sedimentos del río Cuchivero, Venezuela, *Ciencia*, 24(3), 142-152.
- Mazurek, R., J., Kowalska, M., Gasiorek, P., Zadrozny, A., Jozefowska, T., Zaleski, W., Kepka, M., Tymczuk, K., Orłowska., 2017, Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution, *Chemosphere*, 168, 839 - 850.
- McCauley DJ, DeGraeve GM, Linton TK. 2000, Sediment quality guidelines and assessment: Overview and research needs, *Environmental Science of Pollution*, 3, 133–144.
- Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2015, Acuerdo Ministerial 097– A, Anexo 1, tabla 2.
- Mohammadi, A., Y., Hajizadeh, H., Taghipour, A., Mosleh Arani, M., Mokhtari, H., Fallahzadeh, 2018, Assessment of metals in agricultural soil of surrounding areas of Urmia Lake, northwest

Iran: A preliminary ecological risk assessment and source identification, *Human and Ecological Risk Assessment*, 24 (8), 1-18.

Moscoso, P., 2013, *Por el camino de la anaconda*, Ecuador tierra incógnita, 85, 45 – 48.

Mudroch, A., 1993, Lake Ontario sediments in monitoring pollution, *Environmental Monitoring and Assessment* 28 (2), 117-129.

Müller, G., 1981, Die Schwermetallbelastung der sedimenten des Neckars und seiner ebenflüsse: eine Bestandsaufnahme, *Chemiker-Zeitung*, 105, 157–164.

Nemati, K., Abu Bakar, N.K., Abas, M.R., Sobhazadeh, E., 2011a. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 402–410.

Nemati, K., Abu Bakar, N.K., Abas, M.R., Sobhazadeh, E., Low, K.H., 2011b, Comparison of unmodified and modified BCR sequential extraction schemes for the fractionation of heavy metals in shrimp aquaculture sludge from Selangor, Malaysia, *Environmental Monitoring and Assessment*, 176, 313–320.

Neşer, G., A., Kontas, D., Ünsalan, E., Uluturhan, O., Altay, E., Darilmaz, F., Küçüksezgin, N., Tekoğul, F., Yercan., 2012, Heavy metals contamination levels at the Coast of Aliağa (Turkey) ship recycling zone, *Marine Pollution Bulletin* 64 (4), 882-887.

NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), 2009, SQUIRT, Screening Quick Reference Tables for in Sediment, http://response.restoration.noaa.gov/book_shelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf (online update: 23.03.2009).

OSPAR, 2008, Co-ordinated environmental monitoring programme assessment manual for contaminants in sediments and biota. OSPAR Commission, 2008, Monitoring and Assessment Series. CEMP Assessment Manual. Publication Number 379/2008.

Öztürk, M., G., Özözen, O., Minareci, E., Minareci, 2009, Determination of heavy metals in fish, water and sediments of avsar dam lake in Turkey, *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 6 (2), 73-80.

Passos, E., Alves, J., dos Santos, I., Alves, J. P., Garcia, C., & Spinola Costa, A. 2010, Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis, *Microchemical Journal*, 96, 50–57.

Paramasivam, K., V., Ramasamy, G., Suresh, 2015, Impact of sediment characteristics on the heavy metal concentration and their ecological risk level of surface sediments of Vaigai river, Tamilnadu, India, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 397-407.

Pejman, G. Nabi Bidhendi, M. Ardestani, M. Saeedi, A. Baghvand, 2015, A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study, *Ecological Indicators*, 58, 365 – 373.

Piva, F., Ciaprint, F., Onorati, F., Benedetti, M., Fattorini, D., Ausili, A., Regoli, F., 2011, Assessing sediment hazard through a weight of evidence approach with bioindicator organisms; a practical model to elaborate data from sediment chemistry, bioavailability, biomarkers and ecotoxicological bioassays, *Chemosphere* 83, 475–485.

Poté J., Haller L., Loizeau J.-L., Garcia Bravo A., Sastre V., W., Wildi, 2008, Effects of a sewage treatment plant outlet pipe extension on the distribution of contaminants in the sediments of the Bay of Vidy, Lake Geneva, Switzerland, *Bioresource Technology*, 99 (15), 7122 – 7131

Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, G., 2008, Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils, *Environmental Pollution*, 152, 330–341.

Rabajczyk, A. and Józwiak, M.A. and Józwiak, M., R., Kozłowski, 2011, Heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr) in bottom sediments and the recultivation of Kielce Lake, *Polish Journal of Environmental Studies* 20 (4), 1013-1019.

Rees, H.L., Hyland, J.L., Hyland, K., Mercer, C.S.L., Roff, J.C., Ware, S., 2008, Environmental indicators: utility in meeting regulatory needs. An overview, *ICES Journal of Marine Science*, 65, 1381 – 1386.

Rodríguez-Jorquera, I., P., Siroski, W., Espejo, J., Nimptsch, P., Gusso, R., Brasil, C., Moraga, M., Mora, G., Toor., 2017, Latin American Protected Areas: Protected from Chemical Pollution, *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13 (2), 360 – 370.

Saeedia, M., A., Jamshidi-Zanjani., 2015, Development of a new aggregative index to assess potential effect of metals pollution in aquatic sediments, *Ecological Indicators*, 58, 235–243.

Saleem, M., J., Iqbal, M., Shah., 2015, Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments—A case study from Mangla Lake, Pakistan, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 4, 27–36.

- Sezgin N, Ozcan HK, Demir G, Nemlioglu S, Bayat C, 2004, Determination of heavy metal concentrations in street in Istanbul E-5 highway, *Environment International*, 29, 979-985.
- Shafie, N., A., Aris, H., Haris., 2014, Geoaccumulation and distribution of heavy metals in the urban river sediment, *International Journal of Sediment Research*, 29 (3), 368-377.
- Simpson, S.L., Batley, G.E., Chariton, A.A., Stauber, J.L., King, C.K., Chapman, J.C., Hyne, R.V., Gale, S.A., Roach, A.C., Maher, W.A., 2005, *Handbook for Sediment Quality Assessment*, CSIRO, Bangor NSW.
- Sims, J.T., Cunningham, S.D., Sumner, M.E., 1997, Assessing soil quality for environmental purposes: roles and challenges for soil scientists, *Journal of Environmental Quality*, 26, 20–25.
- Sutherland, R.A., 2000, Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii, *Environmental Geology*, 39, 611 - 627.
- Szymanowska A., Samecka-Cymerman A., Kempers A.J., 1999, Heavy metals in three lakes in West Poland, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 43 (1), 21 – 29.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements, *Analytical Chemistry*, 51, 844 - 851.
- Tylmann, K., W., Wysota, 2011, Origin and transformation of morainic landscape in NW part of Lubawa Upland (north Poland), *Przegląd Geologiczny*, 59 (11), 739-750
- Turekian, K., K., Wedepohl, 1961, Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust, *Geological Society of America Bulletin*, 72, 175 – 192.
- Universidad Internacional SEK, 2018, Estación Científica Limoncocha, <https://www.uisek.edu.ec/es/uisek/campus/estacion-cientifica-sek-limoncocha>, Consultado: 12 de mayo del 2018.
- Wang, X., X., Peng, L., Su, C., Ma, Y., Xu., 2015, Eco-environment health assessment of cities in the Yangtze River in economic zone based on urbanization approach, *Hunan Daxue Xuebao/Journal of Hunan University Natural Sciences*, 42 (12), 132-140.
- Wu, T.H., Milner, H., Diaz-Perez, J.C., Ji, P.S., 2015, Effects of soil management practices on soil microbial communities and development of southern blight in vegetable production, *Applied Soil Ecology*, 91, 58–67.

Xi, Z., Xu, Y., Ma, B., Wang, S., 2016, Evolution of heavy metal contents in the soil of protected vegetable fields and its environmental quality evaluation in Yongnian county of Hebei province in China, *World Journal of Engineering*, 13 (3), 258-265.

Xiao, D., Z., Shi, F., Wu, B., Su, Z., Feng., 2018, Seasonal and spatial variations of heavy metals in surface sediments collected from the Baoxiang River in the Dianchi Watershed, China, *Human and Ecological Risk Assessment*, 7 (24), 1-14.

Xiao, R., Bai, J., H., Lu, Q., Zhao, Q., Gao, Z., Wen, X., Liu, 2015, Fractionation, transfer, and ecological risks of heavy metals in riparian and ditch wetlands across a 100-year chronosequence of reclamation in an estuary of China, *Science of the Total Environment*, 517, 66 - 75.

Yin, J., Q., Liu, L., Wang, J., Li, S., Li, X., Zhang, 2018, The distribution and risk assessment of heavy metals in water, sediments, and fish of Chaohu Lake, China. *Environmental Earth Sciences*, 77 (97), 2 – 12.

Zaaboub, A., M., Alves Martins, A., Dhib, B., Bejaoui, F., Galgani, M., El Bour, L., Aleya, 2015, Accumulation of trace metals in sediments in a Mediterranean Lagoon: Usefulness of metal sediment fractionation and elutriate toxicity assessment, *Environmental Pollution*, 207, 226 – 237.

Zhang D, Zhang X, Tian L, Ye F, Huang X, Zeng Y, Fan M., 2013, Seasonal and spatial dynamics of trace elements in water and sediment from Pearl River estuary, South China *Environmental Earth Sciences*, 68(4), 1053 – 1063.

Zhang, C., B., Shan, Y., Zhao, Z., Song, W., Tang, 2018. Spatial distribution, fractionation, toxicity and risk assessment of Surface sediments from the Baiyangdian Lake in northern China, *Ecological Indicators*, 90, 633–642.

Zhuang, W., Q., Wang, L., Tang, J., Liu, W., Yue, Y., Liu, F., Zhou, Q., Chen, M., Wang, 2018, A new ecological risk assessment index for metal elements in sediments based on receptor model, speciation, and toxicity coefficient by taking the Nansihu Lake as an example, *Ecological Indicators* 89, 725-737.

CAPITULO VI

6. Anexo

Como anexo se presenta un borrador de artículo que se publicará en una revista de índice JCR.

Contamination assessment of heavy metals in sediments and soils of the Limoncocha Biological Reserve – Ecuadorian Amazon"

Introduction

Investigations pertaining to the metals in sediments and soil have enlarged in recent years; while previously these components were only considered as pollutant reservoirs (Passos et al., 2010).

The components sediment and soil are a matrix of materials comprising detritus, clay minerals, silicate, and inorganic and organic particles. It is relatively heterogeneous in terms of its physical, chemical and biological characteristics (Wu et al. 2011).

Therefore, these components are important sinks and carriers for contaminants in the environment as some pollutants may be recycled through biological and chemical processes within the water column (Nemati et al., 2011a).

In turn, sediments and soil may reflect the current quality of the entire ecosystem. High contents of heavy metals in lake sediments may result from several activities. Their occurrence in the environment results primarily from anthropogenic activities (mining, industrial and urban effluents) (Passos et al. 2010; Ghrefat and Yusuf 2006; Krupadam et al. 2006).

The environmental behavior of metals is critically dependent on their chemical form, which influences their mobility, bioavailability, and toxicity to organisms. Among the various contaminants, metals are a major cause for concern, particularly due to their environmental persistence, biogeochemical recycling, biological concentration, biological toxicity, adsorption–desorption, redox, precipitation, solubilization, flocculation, chelation and associated ecological risks (Cáceres et al., 2013).

The metals pollution of sediments is of major concern because of their toxicity, persistence and bio-accumulative nature and may be transferred to the overlying water and thereby entering into the food chain (Nemati et al., 2011a;).

However, the metals introduced by human activities show greater mobility and are associated with other sediment phases, such as, carbonates, oxides, hydroxides and sulfides (Passos et al., 2010). Consequently, there is a considerable interest in understanding the associations of these elements with solid phase (Cáceres et al., 2013).

Recent trends include a shift towards evaluating the environmental consequences of human activities and employing indices more widely as explicit enforcement tools in the regulatory process. A pollution index is defined as an applied model to measure the current state and trends in physical, biological or biological conditions of the environment (Rees et al., 2008).

According to Zhuang et al. (2018), the pollution indices are based on the following principles: (1) Ratio of total metal content to background value, for example, Geoaccumulation index (Igeo, Müller, 1969) and Enrichment factor (EF, Alexander et al., 1993); (2) speciation of metal element, for example, Risk assessment code (RAC; Perin et al., 1985); (3) Håkanson (1980) initially introduced the concept of toxicity coefficient and determined the toxicity coefficient values of several metal elements; the metal with higher toxicity coefficient has higher toxicity. Håkanson established potential ecological risk index (RI).

To understand the potential threat that the contamination of metals in sediments can pose to human health and the environment, it is necessary to carry out toxicity assessments. As a result of several field and laboratory studies, "Sediment Quality Guidelines" are obtained, which basically include toxicological characterizations of the main effects on the health of the ecosystem (Deckere et al., 2011).

The International Union for the Conservation of Nature (IUCN) defined the term protected area as "a clearly defined geographical space, recognized, dedicated and managed, through legal or other effective means, to achieve the long-term conservation of nature with associated ecosystem services and cultural values" (Dudley 2008). Currently, PAs are used worldwide to conserve biodiversity and ecosystems as the essential building blocks for nature conservation (Dudley 2008).

According to Rodríguez – Joquera et al. (2016) Latin American protected areas are not protected from either the occurrence or the deleterious effects of chemical pollution, nonetheless, there is no estimation of the relative impact of chemical pollution on biodiversity of these areas.

In that sense, protected areas with some environmental protection figure such as Parks (Natural, Rural, Periurban Regional, National) and Reserves (National, Natural, Biosphere, Biological), particularly lakes in Latin America, are directly affected or indirectly by anthropogenic and natural sources of contamination of metals in sediments and in adjacent soils. Lakes are a source of recreational activities, tourism, agricultural and human food base. The study of La Laguna Limoncocha is important because it has abundant biodiversity and has been declared a biological reserve of the world, however it is influenced by oil activities and is under pressure from a population that is constantly growing.

As the authors know, actually the speciation of heavy metals and the application of pollution indices for the assessing of contamination have not been studied in Biological Reserve Limoncocha so far. The aim of the present study is to apply metal pollution indices based on the geochemistry of the site, the total metal content, their speciation and toxicity. The natural concentrations of metal in the sediments will be evaluated as a prior parameter for the application of quality indexes based on background values, and indexes related to sequential metal extraction techniques will be applied, in order to determine the mobility and affinity of the metals to certain compounds. In order to estimate the toxicity, the metal concentrations will be compared with SQGs.

Materials and methods

Study description: Limoncocha Biological Reserve (RBL)

Limoncocha Biological Reserve (RBL), which is located on the northeastern side of the Ecuadorian Amazon, in the southwestern region of the province of Sucumbíos at a height of 220 meters above sea level has an area of 4613 hectares mostly tropical forest (Armas & Lasso, 2011).

There are several ecosystems such as permanent wetlands, flooded forest, dryland forest, and aquatic habitats. At the same time, each ecosystem hosts a certain group of organisms adapted to live under specific conditions. The reserve is characterized by its abundant biodiversity: almost five hundred species of birds, more than fifty mammals, 11% of the amphibians of the country, and 15 % of the fish of the Ecuadorian Amazon. For this reason, the reserve was declared a Ramsar wetland and protected area in 1998 (Moscoso, 2013).

Limoncocha Lake has an area of 46.13 km² and consists of two bodies of water: Limoncocha and Yanacocha; the most important rivers that drain into the lake are Pishira and Playayacu, these rivers are a currently “dead arm” of the Napo River (Armas & Lasso, 2011).

Sampling and analysis

The 14 sampling points (SE1 – SE8) to sediments and (SO1 – SO6) to soil are shown in figure 1; samples were collected in May 2018 and were taken in the representative places of the reserve. These samples represent the superficial sediments and soil of Limoncocha Lagoon, the samples were collected from the surface layer (0 – 10 cm)

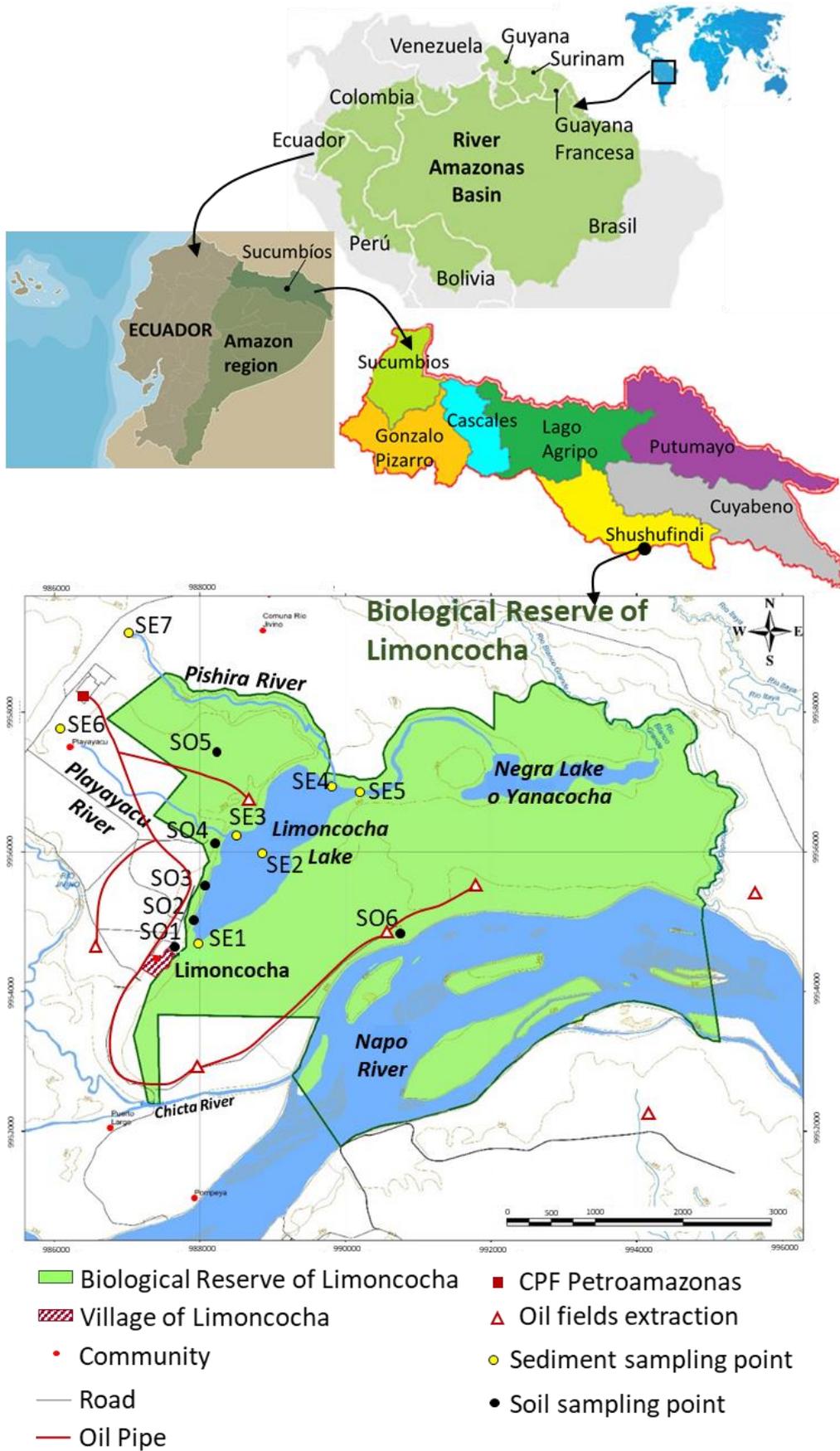


Fig 1 Map of the Biological Reserve Limoncocha showing the sampling sites.

Tab 1: Location of sediment sampling points

Point	Coordinates	Description
SE1	0319828; 9954858	Dock
SE2	0320464; 9955756	Deep zone
SE3	0320464; 9955756	Playayacu mouth
SE4	0321523; 9957107	Pishira mouth
SE5	0322450; 9957026	Spout
SE6	0317589; 9957679	Playayacu River
SE7	0318794; 9959490	Pishira River
SE8	0319258; 9950788	Napo River

Tab2: Location of soil sampling points

Point	Coordinates	Description
SO1	0319673; 9954996	Reserve station
SO2	0319717; 9955425	Institute
SO3	0320526; 9957796	Caiman path
SO4	0319303; 9954281	Old oil well
SO5	0320055; 9956277	Jivino well
SO6	0322661; 9954913	Laguna well

Sample collection and pretreatment

Sediment samples were collected using a core sampler (350 x 50 mm). They were stored in closed plastic vessels previously washed with 1:1 HNO₃ and rinsed with distilled water. The samples were kept on ice until arrival at the laboratory. Once in the laboratory, the samples were dried at room temperature, then they were ground and passed through a 270-mesh sieve. Grain size fraction (<63 µm) was homogenized and stored in polyethylene plastic bags.

Sequential Extraction

In order to determine the binding strength of metals in various geochemical phases and establish their bio-availability, mobility and their associated risks in aquatic ecosystems, sequential extractions are performed using a four-stage procedure. This modified process proposed and validated by the BCR (Community Bureau of Reference) is considerably more acceptable as the standard method by many laboratories (Pueyo et al., 2008, Nemati et al., 2011).

At the end of the procedure, the following metal fractions are obtained: F1: extractable / exchangeable fraction; F2: fraction easily reducible, F3: oxidant fraction, and F4: residual fraction (Pueyo et al., 2008).

Risk assessment code

The binding strength of metals in various geochemical phases establishes their bio-availability and their associated risks in aquatic ecosystems. Risk assessment code (RAC) was computed

based on the bioavailable metal concentrations in terms of percent contribution in first geochemical fraction (F1) in BCR procedure, where the metals are softly bound to the solid phases and cause a great risk to organisms (Passos et al., 2010).

When the RAC value is less than 1 %, the sediment does not represent a risk for the aquatic environment, while values between 1 and 10 % reflect a low risk, between 11 and 30 % moderate risk, and between 31 and 50 % high risk. Values higher than 50 % imply a very high risk of the metals released into the food chain (Cáceres, 2013).

$$RAC = \frac{F1}{\sum F1 + F2 + F3 + F4} \quad (1)$$

Geoaccumulation index (Igeo)

Geoaccumulation index is another criterion that can be used to measure the degree of metal pollution. Igeo is introduced by Muller (1981) and can be calculated using natural background values .

Igeo shows a qualitative scale of pollution intensity that can be classified into seven categories: Not contaminated: ($I_{geo} \leq 0$); Not contaminated to moderate contaminated: ($0 \leq I_{geo} \leq 1$); Moderate contaminated: ($1 \leq I_{geo} \leq 2$); Moderate to strongly contaminated ($2 \leq I_{geo} \leq 3$); Strong contaminated: ($3 \leq I_{geo} \leq 4$); Strong to extremely strong contaminated: ($4 \leq I_{geo} \leq 5$), and extremely strong contaminated ($I_{geo} \geq 5$) (Muller, 1981). The Igeo is expressed as:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n/1,5B_n) \quad (2)$$

Where C_n is the measured concentration of a heavy metal, B_n is the geochemical background in the sampling sites.

Metal enrichment factor (Definir con que elemento de referencia se va a calcular)

Enrichment factor (EF) estimates the anthropogenic impact on sediments, using a normalization element in order to alleviate the variations produced by heterogeneous sediments. The reference element is selected so as to have minimum variability of occurrence or is present in such large concentrations in the studied environment, that neither small concentration variations nor other synergistic or antagonistic effects towards the examined elements are significant (Cieřlewicz et al., 2018).

The choice of reference element is subjective, and a wide range of elements such as Sc, Mn, Ti, Al, and Fe have been used by various authors for the estimation of EF (Cieřlewicz et al., 2018). The EF is expressed as:

$$EF = \frac{[Me]_{Sample}/[Al]_{Sample}}{[Me]_{Background}/[Al]_{Background}} \quad (3)$$

Where [Me] Sample: Concentration of metal in the sample; [Al] Sample: Al concentration in the sample; [Me] Background: Concentration of background metal; [Al] Background: Concentration of background Al If the measured value presents values $EF \geq 1$, there is enrichment by anthropic factors (Sutherland, 2000).

References

Alexander, C., R., Smith, R.G., Calder, F., Schropp, S., Windom, 1993. The historical record of metal enrichments in two Florida estuaries, *Estuaries*, 16, 627–637.

Armas, M., S., Lasso, 2011, Management plan of the Limoncocha Biological. Ministry of Environment – Ecuador.

Cáceres, L., O., Ramos, S., Valdez, R., Choque, R., Choque, S., Fernández, O., Stracek, P., Bhattacharya, 2013, Fractionation of heavy metals and assessment of contamination of the sediments of Lake Titicaca, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 9979–9994

Cieslewicz, J., M., Kobierski, M., Cichosz., 2017, Geochemical assessment of lake sediments in protected areas in Poland – a search for reference condition, *Journal of Limnology*, 77(1), 35-45.

Deckere, E., W., De Cooman, V., Leloup, P., Meire, C., Schmitt, P., von der Ohe, 2011, Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems, *Journal of Soils and Sediments* 11, 504 – 517

Dudley N. 2008, Guidelines for applying protected area management categories. IUCN. 86 p. https://cmsdata.iucn.org/downloads/guidelines_for_applying_protected_area_management_categories.pdf, Consulted 1 may 2018.

Ghrefat, H., Yusuf, N, 2006, Assessing Mn, Fe, Cu, Zn and Cd pollution in botton sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan, *Chemosphere*, 65, 2114 – 21.

Håkanson, L., 1980, An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach, *Water Research*, 14, 975–1001.

Krupadam, R. J., Smita, P., S., Wate, 2006, Geochemical fractionation of heavy metals in sediments of the Tapi estuary, *Geochemical Journal*, 40, 513–522.

Moscoso, P., 2013, Por el camino de la anaconda. Ecuador tierra incógnita, 85, 45 – 48.

Müller, G, 1981, Die Schwermetallbelastung der sedimenten des Neckars und seiner ebenflüsse: eine Bestandsaufnahme, *Chemiker-Zeitung*, 105, 157–164.

Nemati, K., A., Bakar, N., Abas, M., Sobhanzadeh, 2011, Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 402–410.

Passos, E., Alves, J., dos Santos, I., Alves, J. P., Garcia, C., & Spinola Costa, A. 2010, Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis, *Microchemical Journal*, 96, 50–57.

Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, L., Cirillo, R., Dotta, L., Orio, A.A., 1985, Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea: a new approach for environmental toxicity

determination. In: Lekkas, T.D. (Ed.), *Heavy Metal in the Environment*. CEP Consultant, Edinburgh 2, pp. 454–456.

Pueyo, M., J., Mateu, A., Rigol, A., Vidal, M., Lopez-Sanchez, J., Rauret, 2008. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils, *Environmental Pollution*, 152, 330–341.

Rees, H., L., Hyland, J., Hyland, K., Mercer, C., Roff, J., Ware, 2008, Environmental indicators: utility in meeting regulatory needs. An overview, *ICES Journal of Marine Science*, 65, 1381 – 1386.

Rodríguez-Jorquera, I., P., Siroski, W., Espejo, J., Nimptsch, P., Gusso, R., Brasil, C., Moraga, M., Mora, G., Toor., 2017, Latin American Protected Areas: Protected from Chemical Pollution, *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13 (2), 360 – 370.

Sutherland, R.A., 2000, Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii, *Environmental Geology*, 39, 611 - 627.

Wu, T.H., Milner, H., Diaz-Perez, J.C., Ji, P.S., 2015. Effects of soil management practices on soil microbial communities and development of southern blight in vegetable production, *Applied Soil Ecology*, 91, 58–67.

Zhuang, W., Q., Wang, L., Tang, J., Liu, W., Yue, Y., Liu, F., Zhou, Q., Chen, M., Wang, 2018, A new ecological risk assessment index for metal elements in sediments based on receptor model, speciation, and toxicity coefficient by taking the Nansihu Lake as an example, *Ecological Indicators*, 89, 725-737.