

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EL MEDIO BIÓTICO Y ABIÓTICO EN TRES CUERPOS DE AGUA RECEPTORES DE LOS EFLUENTES DEL COMPLEJO INDUSTRIAL SHUSHUFINDI (CIS)

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

FAUSTO CARLOS LÓPEZ MEDINA
fclm281080@gmail.com

DIRECTORA: DRA. JENNY RUALES
jenny.ruales@epn.edu.ec

Quito, febrero 2013

© Escuela Politécnica Nacional (2013)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Fausto Carlos López Medina, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Fausto Carlos López Medina

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Fausto Carlos López Medina, bajo mi supervisión.

Dra. Jenny Ruales
DIRECTORA DE PROYECTO

AGRADECIMIENTO

Al Ing. Ernesto de la Torre por toda la ayuda, paciencia, colaboración y apertura para la ejecución del presente proyecto.

Al Dr. Ramiro Barriga por su ayuda, colaboración y sugerencias siempre acertadas durante la realización de la presente investigación.

A la Dra. Jenny Ruales por su comprensión y apoyo para ayudarme a enfrentar y superar todos los problemas que se presentaron a lo largo del desarrollo del proyecto.

A la Dra. Florinella Muñoz, que me facilitó las instalaciones del LIA para la preparación de muestras biológicas.

Al personal del DEMEX por toda su colaboración, de manera especial la Dra. Ximena Díaz, a doña Verito y a Evelyn porque siempre me prestaron su apoyo y dirección.

Al personal del DECAB por todas sus sugerencias y apoyo, especialmente a las Dras. Susana Fuertes, Rosario Barrera e Irma Paredes.

A Edison Vera y María José Cabrera por su ayuda durante la recolección de muestras.

A Diego, Pierina, Víctor y Marlon, que en la soledad de mi camino fueron mis apoyos emocionales y amigos de verdad.

A Xavier, Santi, Wilson y Gabriel porque siempre estaban ahí cuando la vida parecía más triste de lo normal.

A Lenin, porque el dolor de su ausencia me enseñó que por más profundas que sean las heridas, es necesario levantarse y luchar para encontrarle sentido a la vida.

A todos aquellos que les fallé y siguieron brindándome su apoyo.

Fausto

DEDICATORIA

A los seis seres humanos que vivieron mis penas y alegrías en silencio y con cariño:

A mis padres, Clemencia y Julio, porque siempre les faltó todo en su esfuerzo para que no nos faltara nada.

A mis hermanos, Eduardo, Martha, Bolo y Vino, porque compartieron la verdadera realidad de mi vida, las abundantes carencias y las escasas abundancias, y siempre fueron la voz que se mantenía viva cuando todas las demás se apagaban

Fausto

ÍNDICE DE CONTENIDOS

PÁGINA

RESUMEN	xxviii
INTRODUCCIÓN	xxx
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1. Efecto de los efluentes de la industria petrolera en los organismos acuáticos	1
1.1.1. Influencia de las actividades petroleras en el suelo	4
1.1.2. Influencia de las actividades petroleras en el agua	6
1.1.3. Influencia de las actividades petroleras en el aire	7
1.1.4. Influencia de las actividades petroleras en la flora	8
1.1.5. Influencia de las actividades petroleras en la fauna.....	9
1.1.6. Principales procesos de transformación del petróleo en los cuerpos de agua	11
1.1.7. Efectos del petróleo en los organismos acuáticos.....	13
1.1.8. Prácticas ambientales de la industria petrolera en la Amazonía ecuatoriana.....	15
1.2. Efecto de los metales pesados en la salud humana.....	19
1.2.1. El medio acuático como vía de ingreso de metales pesados al ser humano	19
1.2.2. El petróleo como fuente de metales pesados	21
1.2.3. Los metales pesados y la salud humana	22
1.2.3.1. Mercurio	22
1.2.3.2. Cadmio	23
1.2.3.3. Plomo	24
1.2.3.4. Hierro	24
1.2.3.5. Zinc	25
1.2.3.6. Cobre.....	25
1.2.3.7. Cromo.....	26
1.2.3.8. Níquel.....	26
1.2.3.9. Vanadio	27
1.2.3.10. Bario	27
1.3. Metodología de muestreo y preparación de muestras para la determinación de metales pesados.....	28
1.3.1. Metodología de muestreo y preparación de muestras abióticas.....	28
1.3.2. Metodología de muestreo y preparación de muestras de agua	29
1.3.2.1. Actividades de campo	29
1.3.2.2. Actividades de laboratorio	32
1.3.3. Metodología de muestreo y preparación de muestras de sedimentos.....	32
1.3.3.1. Actividades de campo	33
1.3.3.2. Actividades de laboratorio	35
1.3.4. Metodología de muestreo y preparación de muestras bióticas	36
1.3.5. Metodología de muestreo y preparación demuestras de peces en la fase de campo.....	36

1.3.5.1. Planificación del muestreo	37
1.3.5.2. Recolección de muestras	38
1.3.5.3. Manejo de la muestra	41
1.3.6. Metodología de muestreo y preparación de muestras de peces en la fase de laboratorio	42
1.3.6.1. Recepción de la muestra.....	42
1.3.6.2. Procesamiento de la muestra.....	43
2. PARTE EXPERIMENTAL	45
2.1. Materiales y equipos	46
2.1.1. Materiales	46
2.1.2. Reactivos	47
2.1.3. Equipos.....	47
2.2. Recolección de muestras de peces, agua y sedimentos	48
2.2.1. Planificación del muestreo	48
2.2.2. Determinación de los sitios de muestreo	48
2.2.3. Fechas de muestreo	49
2.2.4. Determinaciones “ <i>in situ</i> ” de los parámetros físico-químicos de los cuerpos de agua.....	49
2.2.5. Recolección de muestras abióticas.....	50
2.2.5.1. Recolección de muestras de agua.....	50
2.2.5.2. Recolección de muestras de sedimentos	51
2.2.6. Recolección de muestras bióticas	52
2.2.6.1. Recolección de muestras de peces	52
2.3. Preparación y determinación de concentración de metales en muestras de agua	54
2.3.1. Preparación de muestras de agua	54
2.3.2. Determinación de metales pesados en muestras de agua	55
2.4. Preparación y determinación de concentración de metales en muestras de sedimentos	55
2.4.1. Preparación de muestras de sedimentos antes de la digestión ácida.....	56
2.4.1.1. Secado ambiental	56
2.4.1.2. Molienda y almacenamiento	57
2.4.1.3. Determinación de la humedad restante	58
2.4.2. Digestión ácida	58
2.4.3. Determinación de concentración de metales pesados en sedimentos	61
2.5. Preparación y determinación de concentración de metales en muestras de peces.....	62
2.5.1. Preparación de muestras de peces previo a la digestión ácida	62
2.5.1.1. Determinación de longitud y peso.....	62
2.5.1.2. Obtención de muestras de músculo y vísceras	63
2.5.1.3. Secado de muestras de músculos y vísceras de peces.....	65
2.5.1.4. Molienda	65
2.5.2. Digestión ácida	66

2.5.3.	Determinación de concentración de metales pesados en muestras de peces	68
2.5.3.1.	Determinación de metales en músculo.....	68
2.5.3.2.	Determinación de metales en vísceras.....	69
2.6.	Control de calidad	629
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
3.1.	Sitios de muestreo seleccionados.....	71
3.1.1.	Estación Norte.....	71
3.1.2.	Estación Sur	72
3.1.3.	Laguna de Petroindustrial	73
3.1.4.	Río Itaya.....	74
3.2.	Parámetros fisicoquímicos determinados “ <i>in situ</i> ”	75
3.2.1.	Resultados del tratamiento estadístico de los parámetros determinados “ <i>in situ</i> ”	76
3.2.1.1.	Parámetros determinados “ <i>in situ</i> ” respecto a los meses de muestreo	76
3.2.1.2.	Parámetros determinados “ <i>in situ</i> ” respecto a los sitios de muestreo.....	79
3.2.2.	Comparación de los parámetros determinados “ <i>in situ</i> ” con la normativa nacional.....	81
3.3.	Concentración de metales pesados en las muestras de agua	83
3.3.1.	Diferencia en las concentraciones de metales pesados entre las muestras filtradas y las muestras sin filtrar.....	85
3.3.2.	Límites de detección para las muestras de agua	88
3.3.3.	Tratamiento estadístico de la concentración de metales pesados en las muestras de agua	88
3.3.3.1.	Concentración de metales pesados en el agua con respecto a los meses de muestreo	89
3.3.3.2.	Concentración de metales pesados en el agua con respecto a los sitios de muestreo.....	91
3.3.3.3.	Correlación entre metales determinados en las muestras de agua.....	93
3.3.4.	Comparación de la concentración de metales pesados en el agua con la normativa nacional	95
3.3.5.	Índice de calidad del agua.....	99
3.4.	Concentración de metales pesados en las muestras de sedimentos	100
3.4.1.	Humedad de la muestra de sedimentos	101
3.4.2.	Digestión ácida de sedimentos.....	101
3.4.3.	Resultados de las determinaciones analíticas en muestras de sedimentos	102
3.4.4.	Límites de detección para las muestras de sedimentos	106
3.4.5.	Resultados del tratamiento estadístico de la concentración de metales pesados en sedimentos	107

3.4.5.1.	Concentración de metales pesados en sedimentos respecto a los meses de muestreo	107
3.4.5.2.	Concentración de metales pesados en sedimentos respecto a los sitios de muestreo	111
3.4.6.	Correlación entre metales determinados en las muestras de sedimentos	114
3.4.7.	Comparación de la concentración de metales pesados en sedimentos con la normativa nacional.....	115
3.4.7.1.	Concentración de metales pesados en sedimentos comparada con los límites dados en el TULAS.....	115
3.4.7.2.	Concentración de metales pesados en sedimentos comparada con el RAOHE	118
3.4.8.	Índice de calidad de sedimentos	119
3.5.	Concentración de metales pesados en las muestras de peces	121
3.5.1.	Especímenes seleccionados para la determinación de metales pesados	121
3.5.1.1.	Peces obtenidos para el análisis de metales pesados durante el primer muestreo.....	122
3.5.1.2.	Peces obtenidos para el análisis de metales pesados durante el segundo muestreo.	123
3.5.1.3.	Peces obtenidos para el análisis de metales pesados durante el tercer muestreo.....	125
3.5.2.	Muestras de vísceras y músculos para la determinación de metales pesados.....	126
3.5.2.1.	Obtención de muestras compuestas.....	128
3.5.3.	Resultados de la determinación de metales pesados en las muestras de peces.....	129
3.5.3.1.	Concentración de metales pesados en las muestras de peces	129
3.5.4.	Límites de detección para las muestras de peces	134
3.5.5.	Resultados del tratamiento estadístico aplicado a la concentración de metales pesados en las muestras de peces	136
3.5.5.1.	Análisis multifactorial de la concentración en base seca de metales en peces.....	136
3.5.5.2.	ANOVA de una vía y prueba de Duncan de los factores “especie” y “parte”	146
3.5.6.	Patrones de acumulación de metales pesados en peces.....	159
3.5.7.	Correlación entre metales pesados en peces.	169
3.5.8.	Comparación de la concentración de metales pesados en peces con las normativas de regulación.....	170
3.5.8.1.	Comparación de la concentración de metales pesados en músculos y vísceras de peces con los límites máximos permisibles	170
3.5.8.2.	Comparación de la concentración de metales pesados en peces con los niveles de ingesta diaria tolerable.....	175
3.5.9.	Índice de polución por metales (IPM) en peces	179
3.5.10.	Comparación del Guanchiche en la laguna	182
3.6.	Análisis de correlación de metales pesados entre componente del medio biótico y abiótico	185
3.6.1.	Estación Norte	186

3.6.2. Estación Sur.....	190
3.6.3. Laguna de Petroindustrial	194
3.6.4. Río Itaya.....	197
3.7. Exactitud en los análisis	201
3.7.1. Agua	201
3.7.2. Sedimentos	203
3.7.3. Peces	204
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	208
4.1. Conclusiones.....	208
4.2. Recomendaciones	216
BIBLIOGRAFÍA	217
ANEXOS	228

ÍNDICE DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 2.1. Características de la determinación de metales pesados en muestras de agua	55
Tabla 2.2. Características de la determinación de metales pesados en muestras de sedimentos.....	61
Tabla 2.3. Características de la determinación de metales pesados en muestras de músculos.....	68
Tabla 2.4. Características de la determinación de metales pesados en muestras de vísceras.....	69
Tabla 3.1. Coordenadas del punto Estación Norte.....	72
Tabla 3.2. Coordenadas del punto Estación Sur	72
Tabla 3.3. Coordenadas del punto Laguna.....	74
Tabla 3.4. Coordenadas del Río Itaya	74
Tabla 3.5. Datos de precipitación y características fisicoquímicas “in situ”	75
Tabla 3.6. Precipitación y parámetros medidos “in situ” respecto a los meses de muestreo	77
Tabla 3.7. Prueba de Duncan y ANOVA para la precipitación y parámetros medidos “in situ” con respecto a los meses de muestreo (CIS1).....	77
Tabla 3.8. Prueba de Duncan y ANOVA para la precipitación y parámetros medidos “in situ” con respecto a los meses de muestreo (CIS2).....	78
Tabla 3.9. Precipitación y parámetros medidos “in situ” respecto a los sitios de muestreo.....	79
Tabla 3.10. Prueba de Duncan y ANOVA para la precipitación y parámetros medidos “in situ” respecto a los sitios de muestreo.....	80
Tabla 3.11. Valores referenciales para los parámetros medidos “in situ”	81
Tabla 3.12. Rangos de temperatura, pH y conductividad reportados en diferentes estudios	82
Tabla 3.13. Concentración de metales pesados en las muestras de agua del muestreo I.....	84

Tabla 3.14.	Concentración de metales pesados en las muestras de agua del muestreo II.	84
Tabla 3.15.	Concentración de metales pesados en las muestras de agua del muestreo III.....	84
Tabla 3.16.	Concentración de metales pesados en las muestras de agua.....	87
Tabla 3.17.	Tabla de límites de detección.....	88
Tabla 3.18.	Concentración de metales pesados en el agua con respecto a los meses de muestreo.	89
Tabla 3.19.	Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en el agua con respecto a los meses de muestreo (CIS1).....	90
Tabla 3.20.	Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en las muestras de agua con respecto a los meses de muestreo (CIS2).....	91
Tabla 3.21.	Concentración de metales pesados en las muestras de agua con respecto a los sitios de muestreo.....	92
Tabla 3.22.	Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en las muestras de agua con respecto a los sitios de muestreo.....	92
Tabla 3.23.	Correlación entre parámetros determinados en el agua	94
Tabla 3.24.	Normativa Nacional relacionada a metales pesados en el agua.....	95
Tabla 3.25.	Comparación de la concentración de metales pesados en el agua con los valores norma	96
Tabla 3.26.	Razón de la concentración de metales pesados con el límite permisible.....	96
Tabla 3.27.	Comparación de la media de la concentración de metales pesados en el agua con los valores norma.....	98
Tabla 3.28.	Razón del promedio de la concentración de metales pesados con el límite permisible en aguas	98
Tabla 3.29.	Índice de calidad del agua en los sitios de muestreo	100
Tabla 3.30.	Humedad en sedimentos	101
Tabla 3.31.	Pesos de muestra tomados para la digestión ácida de sedimentos.....	102
Tabla 3.32.	Concentración de metales pesados en sedimentos del muestreo I.....	103

Tabla 3.33.	Concentración de metales pesados en sedimentos del muestreo II.....	103
Tabla 3.34.	Concentración de metales pesados en sedimentos del muestreo III	104
Tabla 3.35.	Concentración de metales pesados en sedimentos reportada en base seca.....	104
Tabla 3.36.	Concentración de metales pesados en el blanco de reactivo de sedimentos.....	106
Tabla 3.37.	Límites de detección en sedimentos	106
Tabla 3.38.	Concentración de metales pesados en sedimentos con respecto a los meses de muestreo	108
Tabla 3.39.	Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en sedimentos con respecto a los meses de muestreo (CIS1)	109
Tabla 3.40.	Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en sedimentos con respecto a los meses de muestreo (CIS2)	110
Tabla 3.41.	Concentración de metales pesados en las muestras sedimentos con respecto a los sitios de muestreo.....	112
Tabla 3.42.	Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en sedimentos con respecto a los sitios de muestreo.....	113
Tabla 3.43.	Correlación entre metales pesados presentes en sedimentos	115
Tabla 3.44.	Normativa Nacional relacionada a metales pesados en suelos	115
Tabla 3.45.	Comparación de la oncentración de metales pesados en sedimentos con los límites dados en el TULAS (base seca).....	116
Tabla 3.46.	Comparación de la media de la concentración de metales pesados en sedimentos con los límites máximos dados en TULAS (base seca)	117
Tabla 3.47.	Comparación de la concentración de metales pesados en sedimentos con los límites dados en el RAOHE	118
Tabla 3.48.	Índice de calidad del sedimento en los sitios de muestreo.....	120
Tabla 3.49.	Peces seleccionados durante el muestreo I	122
Tabla 3.50.	Peces seleccionados durante el muestreo II	124
Tabla 3.51.	Peces seleccionados durante el muestreo III.....	125
Tabla 3.52.	Muestras de músculo y vísceras correspondientes al muestreo I.....	126

Tabla 3.53.	Muestras de músculo y vísceras correspondientes al muestreo II	127
Tabla 3.54.	Muestras de músculo y vísceras correspondientes al muestreo III	127
Tabla 3.55.	Muestras compuestas en cada uno de los muestreos.	128
Tabla 3.56.	Concentración de metales pesados (peso/peso) en las muestras de músculo correspondientes al muestreo I	130
Tabla 3.57.	Concentración de metales pesados (peso/peso) en las muestras de vísceras correspondientes al muestreo I	130
Tabla 3.58.	Concentración de metales pesados (peso/peso) en las muestras de músculo correspondientes al muestreo II	131
Tabla 3.59.	Concentración de metales pesados (peso/peso) en las muestras de víscera correspondientes al muestreo II	131
Tabla 3.60.	Concentración de metales pesados (peso/peso) en las muestras de músculo correspondientes al muestreo III	132
Tabla 3.61.	Concentración de metales pesados (peso/peso) en las muestras de vísceras correspondientes al muestreo III	133
Tabla 3.62.	Concentración de metales pesados en el blanco de reactivo de peces	135
Tabla 3.63.	Límites de detección en peces	135
Tabla 3.64.	Parámetros para el análisis multifactorial	137
Tabla 3.65.	Resultados del ANOVA multifactorial al 95 %	138
Tabla 3.66.	Prueba de rangos múltiples de Duncan al 95 %	140
Tabla 3.67.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en Guanchiche (<i>Hoplias malabaricus</i>) en el área total (CIS1)	143
Tabla 3.68.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en Carachama (<i>Squamata emarginatus</i>) en el área total (CIS1)	144
Tabla 3.69.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) en el área total (CIS1)	145
Tabla 3.70.	Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Guanchiche (<i>Hoplias malabaricus</i>) respecto a los meses de muestreo	147
Tabla 3.71.	Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Guanchiche (<i>Hoplias malabaricus</i>) respecto a los sitios de muestreo	148

Tabla 3.72.	Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Carachama (<i>Squamata emarginatus</i>) respecto a los meses de muestreo	151
Tabla 3.73.	Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Carachama (<i>Squamata emarginatus</i>) respecto a los sitios de muestreo	153
Tabla 3.74.	Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) respecto a los meses de muestreo	155
Tabla 3.75.	Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) respecto a los sitios de muestreo	157
Tabla 3.76.	Patrones de acumulación en las distintas especies analizadas	168
Tabla 3.77.	Resultados del análisis de correlación en peces.....	169
Tabla 3.78.	Concentración máxima permisible de metales pesados en peces.	172
Tabla 3.79.	Comparación de la concentración de metales pesados en músculos con los límites máximos permisibles (base húmeda).....	173
Tabla 3.80.	Comparación de la concentración de metales pesados en vísceras con los límites máximos permisibles (base húmeda).....	174
Tabla 3.81.	Niveles de ingesta diaria (mg/día) para metales pesados.....	175
Tabla 3.82.	Comparación de metales pesados en músculos de peces con la ingesta diaria recomendada.....	177
Tabla 3.83.	Comparación de metales pesados en vísceras de peces con la ingesta diaria recomendada.....	178
Tabla 3.84.	Índice de polución por metales en músculos de peces.....	180
Tabla 3.85.	Índice de polución por metales en vísceras de peces.....	181
Tabla 3.86.	Concentración (bs) de metales pesados en músculo, vísceras e hígado en Guanchiche de la Laguna de Petroindustrial.....	183
Tabla 3.87.	Concentración promedio (bs) de metales pesados en músculo, vísceras e hígado en Guanchiche de la Laguna de Petroindustrial	183
Tabla 3.88.	Patrones de acumulación de metales pesados en Guanchiche (<i>Hoplias malabaricus</i>)	185
Tabla 3.89.	Matriz de correlación de bario entre componentes correspondientes a la Estación Norte.....	186
Tabla 3.90.	Matriz de correlación de cromo entre componentes correspondientes a la Estación Norte	187

Tabla 3.91.	Matriz de correlación de cobre entre componentes correspondientes a la Estación Norte	187
Tabla 3.92.	Matriz de correlación de hierro entre componentes correspondientes a la Estación Norte	188
Tabla 3.93.	Matriz de correlación de níquel entre componentes correspondientes a la Estación Norte	188
Tabla 3.94.	Matriz de correlación de plomo entre componentes correspondientes a la Estación Norte	189
Tabla 3.95.	Matriz de correlación de zinc entre componentes correspondientes a la Estación Norte	189
Tabla 3.96.	Matriz de correlación de bario entre componentes correspondientes a la Estación Sur.....	190
Tabla 3.97.	Matriz de correlación de cromo entre componentes correspondientes a la Estación Sur.....	191
Tabla 3.98.	Matriz de correlación de cobre entre componentes correspondientes a la Estación Sur.....	191
Tabla 3.99.	Matriz de correlación de hierro entre componentes correspondientes a la Estación Sur.....	192
Tabla 3.100.	Matriz de correlación de níquel entre componentes correspondientes a la Estación Sur.....	192
Tabla 3. 101.	Matriz de correlación de plomo entre componentes correspondientes a la Estación Sur.....	193
Tabla 3.102.	Matriz de correlación de zinc entre componentes correspondientes a la Estación Sur	193
Tabla 3.103.	Matriz de correlación de cromo entre componentes correspondientes a la Laguna de Petroindustrial.....	194
Tabla 3. 104.	Matriz de correlación de cobre entre componentes correspondientes a la Laguna de Petroindustrial.....	195
Tabla 3.105.	Matriz de correlación de hierro entre componentes correspondientes a la Laguna de Petroindustrial.....	195
Tabla 3.106.	Matriz de correlación de níquel entre componentes correspondientes a la Laguna de Petroindustrial.....	196
Tabla 3.107.	Matriz de correlación de plomo entre componentes correspondientes	

a la Laguna de Petroindustrial.....	196
Tabla 3.108. Matriz de correlación de zinc entre componentes correspondientes a la Laguna de Petroindustrial	197
Tabla 3.109. Matriz de correlación de cromo entre componentes correspondientes al Rio Itaya	198
Tabla 3.110. Matriz de correlación de cobre entre componentes correspondientes al Rio Itaya	198
Tabla 3.111. Matriz de correlación de hierro entre componentes correspondientes al Rio Itaya	199
Tabla 3.112. Matriz de correlación de níquel entre componentes correspondientes al Rio Itaya	199
Tabla 3.113. Matriz de correlación de zinc entre componentes correspondientes al Rio Itaya.....	200
Tabla 3.114. Resultados del análisis de correlación	200
Tabla 3.115. Comparación con resultados de la CEAA	202
Tabla 3.116. Comparación con resultados de Nestlé.....	202
Tabla 3.117. Porcentaje de desviación de la concentración de metales en el agua con respecto a los resultados de CEAA	202
Tabla 3.118. Exactitud en los resultados con respecto a los resultados de Nestlé.....	203
Tabla 3.119. Concentración de Cd, Cu, Fe y Pb para cálculo de exactitud	204
Tabla 3.120. Porcentaje de desviación de la concentración de metales en sedimentos.....	204
Tabla 3.121. Especímenes usados para cálculo de porcentaje de variación	205
Tabla 3.122. Humedad de especímenes seleccionados para intercomparación	205
Tabla 3.123. Muestras compuestas obtenidas para intercomparación	206
Tabla 3.124. Concentración de Cu, Zn, Pb y Cd para cálculo de exactitud en peces.....	206
Tabla 3.125. Porcentaje de desviación de la concentración de metales en peces con respecto a los resultados de Nestlé.....	207
Tabla AII.1. Precipitación media mensual en mm durante el año 2009.....	234

Tabla AII.2. Estadísticos de la precipitación media mensual en “Lago Agrio Aerop” y “El Coca Aerop” durante el año 2009	235
Tabla AII.3. Prueba de Duncan y ANOVA para la precipitación media mensual en las estaciones “Lago Agrio Aerop” y “El Coca Aerop” durante el año 2009.....	236
Tabla AII.4. Promedio en mm de la precipitación mensual entre las estaciones “Lago Agrio Aerop” y “El Coca Aerop” durante el año 2009	237
Tabla AIII.1. Estadísticos de la precipitación y de los parámetros fisicoquímicos determinados en los cuerpos de agua respecto a los meses de muestreo (CIS1).....	240
Tabla AIII.2. Estadísticos de la precipitación y de los parámetros fisicoquímicos determinados en los cuerpos de agua respecto a los meses de muestreo (CIS2).....	241
Tabla AIII.3. Estadísticos de la precipitación y de los parámetros fisicoquímicos determinados en los cuerpos de agua respecto a los sitios de muestreo	242
Tabla AIV.1. Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional.	243
Tabla AIV.2. Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección.....	244
Tabla AIV.3. Criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario.....	244
Tabla AIV.4. Límites máximos permisibles adicionales para la interpretación de la calidad de las aguas.....	245
Tabla AIV.5. Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola.....	245
Tabla AIV.6. Parámetros de los niveles guía de la calidad del agua para riego	246
Tabla AIV.7. Criterios de calidad para aguas de uso pecuario	246
Tabla AIV.8. Criterios de calidad de suelo	247
Tabla AIV.9. Criterios de remediación o restauración (valores máximos permitidos)	247
Tabla AIV.10. Límites permisibles de descarga de fluidos y aguas de formación exploración, explotación, transporte y almacenamiento de hidrocarburos	248

Tabla AIV.11. Límites permisibles de descargas líquidas industrialización	248
Tabla AIV.12. Límites permisibles en el punto de descarga de efluentes (punto de descarga)	249
Tabla AIV.13. Límites permisibles en el punto de control en el cuerpo receptor (inmisión).....	249
Tabla AIV.14. Parámetros a determinarse en la caracterización de aguas superficiales en estudios de línea base – diagnóstico ambiental.....	249
Tabla AIV.15. Parámetros adicionales y límites permisibles para aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados	250
Tabla AIV.16. Parámetros recomendados y valores referenciales para aguas en piscinas remediadas destinadas al uso para piscicultura.....	250
Tabla AIV.17. Límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarburífera, incluidas las estaciones de servicios.	250
Tabla AV.1. Determinación de metales en muestras de agua del muestreo I.....	251
Tabla AV.2. Determinación de metales en muestras de agua del muestreo II	252
Tabla AV.3. Determinación de metales en muestras de agua del muestreo III	253
Tabla AVI.1. Estadísticos de la concentración de metales pesados determinados en las muestras de agua respecto a los meses de muestreo (CIS1).....	256
Tabla AVI.2. Estadísticos de la concentración de metales pesados en las muestras de agua respecto a los meses de muestreo (CIS2).	257
Tabla AVI.3. Estadísticos de la concentración de metales pesados en las muestras de agua respecto a los sitios de muestreo.....	258
Tabla AVII.1. Matriz de correlación entre las concentración de metales pesados en las muestras de agua correspondientes a la Estación Norte.....	259
Tabla AVII.2. Matriz de correlación entre la concentración de metales pesados en las muestras de agua correspondientes a la Estación Sur	260
Tabla AVII.3. Matriz de correlación entre la concentración de metales pesados en las muestras de agua correspondientes a la Laguna de Petroindustrial	260
Tabla AVII.4. Matriz de correlación entre la concentración de metales pesados en las muestras de agua correspondientes al Río Itaya.....	261

Tabla AVIII.1.	Categorización de la calidad del agua	263
Tabla AIX.1.	Determinación del porcentaje de humedad en sedimentos.	267
Tabla AX.1.	Determinación del tiempo optimo de digestión de sedimentos	269
Tabla AXI.1.	Resultado de la determinación de metales en sedimentos del muestreo I.....	270
Tabla AXI.2.	Resultado de la determinación de metales en sedimentos del muestreo II	270
Tabla AXI.3.	Resultado de la determinación de metales en sedimentos del muestreo III	271
Tabla AXIII.1.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en sedimentos respecto a los meses de muestreo (CIS1).....	276
Tabla AXIII.2.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en sedimentos respecto a los meses de muestreo (CIS2).....	277
Tabla AXIII.3.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en sedimentos respecto a los sitios de muestreo.	278
Tabla AXIV.1.	Matriz de correlación entre metales pesados en sedimentos de la Estación Norte	280
Tabla AXIV.2.	Matriz de correlación entre metales pesados en sedimentos de la Estación Sur	281
Tabla AXIV.3.	Matriz de correlación entre metales pesados en sedimentos de la Laguna de Petroindustrial	281
Tabla AXIV.4.	Matriz de correlación entre metales pesados en sedimentos del Rio Itaya	282
Tabla AXV.1.	Categorización de la calidad de sedimentos.....	284
Tabla AXVII.1.	Pesos de muestras secas utilizados para la digestión ácida de peces	288
Tabla AXVIII.1.	Concentración (peso/volumen) de metales pesados en peces del muestreo I.....	289
Tabla AXVIII.2.	Concentración (peso/volumen) de metales pesados en peces del muestreo II	290
Tabla AXVIII.3.	Concentración de metales pesados (peso/volumen) en peces del muestreo III	291

Tabla AXXI.1.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en Guanchiche (<i>Hoplias malabaricus</i>) en el área de influencia directa (CIS2).....	296
Tabla AXXI.2.	Estadísticos de la concentración de metales en Carachama (<i>Squamata emorginatus</i>) en el área de influencia directa (CIS2)	297
Tabla AXXI.3.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) en el área de influencia directa (CIS2).....	298
Tabla AXXII.1.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en Guanchiche (<i>Hoplias malabaricus</i>) respecto a los meses de muestreo.....	299
Tabla AXXII.2.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en Guanchiche (<i>Hoplias malabaricus</i>) respecto a los sitios de muestreo.....	301
Tabla AXXII.3.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en Carachama (<i>Squamata emorginatus</i>) respecto a los meses de muestreo.....	303
Tabla AXXII.4.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en Carachama (<i>Squamata emorginatus</i>) respecto a los sitios de muestreo.....	305
Tabla AXXII.5.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) respecto a los meses de muestreo.....	306
Tabla AXXII.6.	Estadísticos de la concentración de metales pesados en Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) respecto a los sitios de muestreo	308
Tabla AXXIII.1.	Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Guanchiche (<i>Hoplias malabaricus</i>) de la Laguna de Petroindustrial.....	311
Tabla AXXIII.2.	Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Guanchiche (<i>Hoplias malabaricus</i>) de la Laguna de Petroindustrial.....	311
Tabla AXXIII.3.	Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Carachama (<i>Squamata emorginatus</i>) de la Estación Norte	312
Tabla AXXIII.4.	Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Carachama (<i>Squamata emorginatus</i>) de la Estación Norte	313
Tabla AXXIII.5.	Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Carachama (<i>Squamata emorginatus</i>) de la Estación Sur.....	313

Tabla AXXIII.6. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Carachama (<i>Squamata emorginatus</i>) de la Estación Sur.....	314
Tabla AXXIII.7. Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) de la Estación Norte.....	315
Tabla AXXIII.8. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) de la Estación Norte	315
Tabla AXXIII.9. Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) de la Estación Sur	315
Tabla AXXIII.10. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) de la Estación Sur.....	316
Tabla AXXIII.11. Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) la Laguna de Petroindustrial	316
Tabla AXXIII.12. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) de la Laguna de Petroindustrial.....	317
Tabla AXXIII.13. Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) del Rio Itaya	317
Tabla AXXIII.14. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Vieja (<i>Aequidens tetramerus</i>) del Rio Itaya.	318
Tabla AXXVI.1. Ingesta tolerable de metales pesados	322
Tabla AXXIX.1. Peso de muestra usado para la digestión ácida	327
Tabla AXXIX.2. Resultado de las determinaciones analíticas	327
Tabla AXXXI.1. Resultados de las lecturas en EPN y peso usado para digestión.....	329

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 2.1. Determinación de los parámetros físico químicos.....	50
Figura 2.2. Manejo de las muestras de agua	51
Figura 2.3. Toma de muestras de sedimentos	52
Figura 2.4. Captura de peces	53
Figura 2.5. Almacenamiento y determinación de la longitud de los peces.....	53
Figura 2.6. Acidificación y equipo de filtrado para las muestras de agua	54
Figura 2.7. Esquema de la preparación de muestras y determinación de metales en sedimentos	56
Figura 2.8. Secado de sedimentos	57
Figura 2.9. Molienda de sedimentos hasta apariencia uniforme.....	57
Figura 2.10. Esquema del proceso de digestión ácida aplicado a los sedimentos	59
Figura 2.11. Pesaje, adición de ácidos y calentamiento de las muestras de sedimentos	59
Figura 2.12. Enfriamiento, trasvase y aforamiento de muestras digeridas de sedimentos	60
Figura 2.13. Filtrado y almacenamiento de las soluciones digeridas de sedimentos.....	60
Figura 2.14. Esquema de la preparación de muestras y determinación de metales en peces.....	62
Figura 2.15. Determinación del peso	63
Figura 2.16. Extracción de vísceras	64
Figura 2.17. Extracción de músculos	64
Figura 2.18. Esquema del proceso de digestión ácida aplicado a las muestras de pescado	66
Figura 2.19. Enfriamiento de muestras de peces	67
Figura 2.20. Equipo de filtrado y soluciones de muestras de peces digeridas.....	67

Figura 3.1.	Punto de muestreo “Estación Norte”	72
Figura 3.2.	Punto de muestreo “Estación Sur”	73
Figura 3.3.	Punto de muestreo “Laguna “	73
Figura 3.4.	Punto de muestreo “Río Itaya”	74
Figura 3.5.	Concentración de metales pesados en músculos con respecto a los meses de muestreo	160
Figura 3.6.	Concentración de metales pesados en vísceras con respecto a los meses de muestreo	161
Figura 3.7.	Concentración de metales pesados en músculos con respecto a los sitios de muestreo	162
Figura 3.8.	Concentración de metales pesados en vísceras con respecto a los sitios de muestreo	163
Figura 3.9.	Concentración de metales pesados en músculos, como promedio de todos los sitios y meses de muestreo en el área de influencia del CIS	165
Figura 3.10.	Concentración de metales pesados en vísceras, como promedio de todos los sitios y meses de muestreo en el área de influencia del CIS.	166
Figura 3.11.	Concentración de metales pesados en músculos, vísceras e hígado de Guanchiche de la Laguna de Petroindustrial	184
Figura AI.1.	Ubicación del área de estudio	229
Figura AI.2.	Imagen satelital de la Estación Norte	230
Figura AI.3.	Imagen satelital de la Estación Sur	231
Figura AI.4.	Imagen satelital de la Laguna de Petroindustrial	232
Figura AI.5.	Imagen satelital del Río Itaya.	233
Figura AX.1.	Determinación del tiempo óptimo de digestión de sedimentos	269
Figura AXX. 1.	ANOVA gráfica para la concentración de metales pesados en peces.	295

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Ubicación del área de estudio y de los sitios de muestreo	229
ANEXO II	
Análisis estadístico de la precipitación media mensual durante el año 2009 en el área de influencia del CIS.....	234
ANEXO III	
Análisis estadístico de las características fisicoquímicas del agua determinadas “ <i>in situ</i> ”.....	238
ANEXO IV	
Normativa nacional	243
ANEXO V	
Resultados de las determinaciones analíticas en las muestras de agua	251
ANEXO VI	
Análisis estadístico de la concentración de metales pesados en las muestras de agua.....	254
ANEXO VII	
Matrices de correlación entre parámetros determinados en el agua.....	259
ANEXO VIII	
Cálculo del índice de calidad del agua.	262
ANEXO IX	
Determinación de la humedad en las muestras de sedimentos.....	266
ANEXO X	
Determinación del tiempo óptimo de digestión de sedimentos.....	268
ANEXO XI	
Lecturas obtenidas en el equipo de absorción atómica	270
ANEXO XII	
Ejemplo de cálculo de la concentración (w/w) de metales pesados en las muestras de sedimentos.....	272
ANEXO XIII	
Análisis estadístico de la concentración de metales pesados en las muestras de sedimentos	274
ANEXO XIV	
Matrices de correlación entre metales pesados determinados en sedimentos	280
ANEXO XV	
Cálculo del índice de calidad de sedimentos.....	283
ANEXO XVI	
Ejemplo de cálculo de la determinación de humedad en las muestras de músculo y	

vísceras.....	287
ANEXO XVII	
Pesos utilizados para la digestión ácida de peces	288
ANEXO XVIII	
Resultados de la determinación de metales pesados en las muestras de peces	289
ANEXO XIX	
Ejemplo de cálculo de la concentración de metales pesados en las muestras de peces	292
ANEXO XX	
ANOVA gráfica para peces.....	294
ANEXO XXI	
Estadísticos de la concentración de metales pesados en peces en el área de influencia directa (CIS2)	296
ANEXO XXII	
Estadísticos de la concentración de metales pesados en peces con relación a los sitios y meses de muestreo	299
ANEXO XXIII	
Matrices de correlación entre metales pesados presentes en peces	310
ANEXO XXIV	
Ejemplo de cálculo de la transformación a base húmeda de los límites permisibles de metales pesados en peces.....	319
ANEXO XXV	
Promedio y desviación estándar de la concentración en base húmeda en las muestras de peces.	320
ANEXO XXVI	
Ejemplo de cálculo de la ingesta diaria tolerable de metales pesados a partir de bibliografía.....	321
ANEXO XXVII	
Ejemplo de cálculo de la ingesta diaria tolerable a partir de la concentración en base húmeda en las muestras de peces	323
ANEXO XXVIII	
Cálculo del índice de polución por metales pesados en peces	325
ANEXO XXIX	
Concentración de metales pesados en músculos, vísceras e hígado de Guanchiche en la Laguna	327
ANEXO XXX	
Cálculo del porcentaje de desviación en muestras de agua y sedimentos	328
ANEXO XXXI	
Cálculo del porcentaje de desviación en muestras de peces.....	329

ABREVIATURAS

- AAS:** Espectroscopía de Absorción Atómica
- AFP:** Aguas de formación de petróleo
- ANOVA:** Análisis de varianza
- AOAC:** Association of Official Agricultural Chemists
- APHA:** American Public Health Association
- bh:** Base húmeda
- bs:** Base seca
- bw:** Peso corporal (body weight)
- C:** Carachama (*Squamata emarginatus*)
- CCME:** Canadian Council of Ministers of the Environment
- CIS:** Complejo Industrial Shushufindi
- CEPE:** Corporación Estatal Petrolera Ecuatoriana
- CM:** Cuadrados medios
- CN:** Condiciones naturales
- COV's:** Compuestos Orgánicos Volátiles
- CV:** Coeficiente de variación
- DE:** Desviación estándar
- DECAB:** Departamento de Ciencia de los Alimentos y Biotecnología
- DEMEX:** Departamento de Metalurgia Extractiva
- EC:** European Commission
- EN:** Estación Norte
- EPN:** Escuela Politécnica Nacional
- ES:** Estación Sur
- FA:** Muestras filtradas y acidificadas
- FAO:** Food and Agricultural Organization
- GH:** Grupos homogéneos
- G:** Guanchiche (*Hoplías malabaricus*)
- GL:** Grados de libertad
- GLP:** Gas licuado de petróleo
- GPS:** Geographical position system
- HAP's:** Hidrocarburos aromáticos policíclicos

INAMHI: Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología

L: Laguna de Petroindustrial

LD: Límite de detección

LMP: Límite máximo permisible

IPM: Índice de polución metálica (metal pollution index)

m.s.n.m.: Metros sobre el nivel del mar

NR: No reportado

OIEA: Organización Internacional de Estados Americanos

ORP: Potencial de oxido-reducción

PE: Polietileno

PP: Polipropileno

PTFE: Politetrafluor etileno (teflón)

PVC: Polivinil cloruro

PVDF: Polifluoruro de vinilideno

r: Coeficiente de correlación lineal

RA: Muestras acidificadas sin filtración

RAE: Región Amazónica Ecuatoriana

RAOHE: Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador

RI: Rio Itaya

R.O: Registro Oficial

SC: Suma de cuadrados

SQI: Índice de Calidad de Sedimentos (Sediment Quality Index)

TULAS: Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente

USEPA: United States Environment Protection Agency

USGS: United States Geological Survey

V: Vieja (*Aequidens tetramerus*)

V/V: Relación en volumen

WHO: World Health Organization

WQI: Índice de calidad del agua (Wáter Quality Index)

GLOSARIO

Analito: Sustancia cuya identidad o concentración se desea determinar (Selinus, 2005, p. 775).

Anóxico: Se dice de los ambientes que presenta un bajo contenido de oxígeno (Manahan, 2005, p. 147).

ANOVA: Método estadístico que permite contrastar la significación de diferencias entre tres o más medias muestrales (Spiegel, 1994, p. 375).

Antropogénico: Generado por actividades humanas.

Bioacumulación: Incorporación continua de contaminantes en los tejidos de los organismos vivos durante periodos prolongados de tiempo (Sánchez, 2008, p. 91).

Bioindicadores: Organismos en los que sus características y sus reacciones dependen del medio en que viven y cambian al modificarse las condiciones ambientales (Capó, 2007, p. 139).

Biomasa: Peso seco del material orgánico de un ecosistema por unidad de área en un tiempo determinado (Audesirk et al., 2003, p. 837).

Coefficiente de variación: Medida de dispersión que mide la magnitud de la desviación estándar como porcentaje de la media (Spiegel, 1994, p. 96).

Dispersión horizontal: Movimiento de contaminantes en la superficie del cuerpo acuoso debido a factores externos como el viento y el movimiento del agua (Riser-Roberts, 1992, pp. 107, 112; Manahan, 2005, p. 18).

Dispersión vertical: Difusión de contaminantes dentro del cuerpo acuoso debido a las propiedades del fluido como la viscosidad y la tensión superficial (Riser-Roberts,

1992, pp. 107, 112; Manahan, 2005, p. 18).

Degradación biológica: Procesos microbianos que ocurren en el ambiente y cambian la estructura química de los contaminantes (Riser-Roberts, 1992, p. 18).

Digestión ácida: Uso de ácidos fuertes para disolver muestras solidas previo a su análisis (Manahan, 2005, p. 702).

Espectroscopía de Absorción Atómica: Método analítico que se usa para la determinación de trazas de elementos en muestras líquidas, comúnmente se emplea en la determinación de metales de muestras ambientales (Vutchkov, et al., 2005, p. 711; Manahan, 2005, p. 685).

Fitoplancton: Microorganismos fotosintéticos que abundan en los ambientes marinos y de agua dulce (Audesirk et al., 2003, p. 380).

Fotooxidación: Proceso de oxidación de los hidrocarburos por acción de la luz solar (Fundación Natura, 1991, p. 524).

Índice de Calidad del Agua (WQI): Valor numérico entre 0 y 100 que permite evaluar la calidad del agua superficial (Khan et al., 2005, p. 2; Panduranga y Hosmani, 2006, p. 1).

Índice de Calidad de Sedimentos (SQI): Valor numérico entre 0 y 100 que permite evaluar la calidad de los sedimentos (Marvin, et al., 2004, pp. 4-5).

Índice de polución metálica (IPM): Es un modelo matemático que permite presentar la concentración de un grupo de metales en peces como un valor único y agrupa a los peces en dos categorías “contaminado” y “no contaminado” (Teodorovic, et al., 2000, p. 59).

Límite de detección: Es la concentración más baja de un analito que se puede medir sobre el nivel de ruido con un determinado nivel de confianza en un proceso analítico (Manahan, 2005, p. 682).

Léntico: Cualquier hábitat de agua quieta, incluye a los lagos, estanques, pantanos y charcos (Sarmiento, 2000, p. 202).

Lótico: Cualquier hábitat de agua que se mueve con velocidad apreciable, como los manantiales, arroyos y ríos (Sarmiento, 2000, p. 202).

Medio abiótico: Constituye el componente inanimado de un ecosistema y está integrado por el suelo, agua y el clima (Audesirk et al., 2003, p. 793).

Medio biótico: Constituyen todos los organismos o formas de vida de un ecosistema (Audesirk et al., 2003, p. 793).

Metales pesados: Elementos de elevada masa atómica, generalmente del quinto o sexto periodo (ACS, 1998, p. 552). Metales que tienen una densidad mayor que 5 g/mL a 20 °C (Ibarz, 1979, p. 683).

Meteorización: Conjunto de procesos geológicos que causan la disociación de las rocas (Schlesinger, 2000, p. 92).

Nivel trófico: Constituye el nivel que ocupan los organismos dentro de la cadena alimenticia y se define por la fuente de energía (Audesirk et al., 2003, p. 838).

Organismos bentónicos: Organismos que pasan toda su vida en el fondo de los ríos y lagos (Sarmiento, 2000, p. 38).

Organismos pelágicos: Organismos que nadan libremente o flotan en un cuerpo de agua a excepción de la zona litoral y el fondo (Audesirk et al., 2003, p. 881; Sarmiento, 2000, p. 236).

Óxico: Se dice de los ambientes que presenta un alto contenido de oxígeno y un potencial redox alto, usualmente mayor a +600 mV (Schlesinger, 2000, p. 227).

Prueba de Rangos Múltiples de Duncan: Herramienta estadística que permite encontrar las diferencias significativas entre medias muestrales.

Quimiorreceptores: Receptor sensorial que responde a los estímulos químicos del medio en que se encuentra (Starr y Taggart, 2004, p. 607).

Resistencia ambiental: Conjunto de factores que limitan el tamaño de una población (Audesirk et al., 2003, p. 794).

Sólidos disueltos: Fracción de sólidos que atraviesan un filtro de 0,2 μm (APHA, AWWA y WEF. 2005, p. 2:55).

Sólidos suspendidos: Partículas de tamaño inferior a 10 μm que se retienen en un filtro de 0,2 μm (APHA, AWWA y WEF. 2005, p. 2:55; Manahan, 2005, p. 279).

Toxicidad: Capacidad de una sustancia para causar daño o lesión en los organismos que se manifiesta por envenenamiento o mal función de los órganos (Capó, 2007, p. 26; Selinus, 2005, p. 789).

Zooplankton: consumidores primarios de tamaño microscópico que se mantienen en suspensión en los cuerpos de agua. (Sarmiento, 2000, p. 320).

RESUMEN

En el presente proyecto, se determinó la concentración de metales pesados en agua, sedimentos y peces de tres sitios con influencia directa y uno con influencia indirecta de las actividades petroleras del Complejo Industrial Shushufindi. Se realizaron tres visitas al cantón Shushufindi y se recolectaron muestras mediante metodologías sugeridas por la United States Environmental Protection Agency (USEPA) y el US Geological Survey (USGS). La cuantificación de metales se realizó mediante espectroscopía de absorción atómica.

En las muestras de agua, las concentraciones medias en el área de estudio (mg/L) fueron: 0,027(Cr); 0,897(Fe); 0,2(V); 0,032(Zn) y 0,002(Hg). En los sedimentos, las concentraciones medias (mg/kg-base seca) para los nueve metales que se detectaron son: 123,11(Ba); 1,61(Cd); 16,70(Cr); 33,02(Cu); 39 733(Fe); 22,72(Ni); 157,72(V); 17,04(Pb) y 59,86(Zn).

Se seleccionaron las especies Guanchiche (*Hoplias malabaricus*), Carachama (*Squamata emarginatus*) y Vieja (*Aequidens tetramerus*) como representantes de los grupos bentónico y pelágico. Para el área total de estudio, en los tejidos de Guanchiche se obtuvieron las siguientes concentraciones promedio (mg/kg-base seca): 0,05 (Cu); 7,67 (Fe) y 33,13 (Zn) en los músculos; en las vísceras las concentraciones fueron: 3,73 (Ba); 0,06 (Cr); 13,75 (Cu); 1 405,08 (Fe); 2,17 (Ni); 2,40 (Pb); 1025,91 (Zn) y 0,198 (Hg). En la Carachama las concentraciones promedio (mg/kg-base seca) en los músculos fueron 0,18; 0,49; 23,66 y 39,01 para el Cr, Cu, Fe y Zn, respectivamente; en las vísceras se obtuvieron los siguientes valores 269,42 (Ba); 3,66 (Cr); 16,90 (Cu); 8 583,88 (Fe); 5,59 (Ni); 6,04 (Pb); 85,78 (Zn) y 0,182 (Hg). Para Vieja, en los músculos se encontraron las siguientes concentraciones 0,29 (Cr); 1,18 (Cu); 14,47 (Fe) y 42,04 (Zn); y en las vísceras 58,17 (Ba); 1,08 (Cr); 13,59 (Cu); 4 372,84 (Fe); 4,32 (Ni); 4,39 (Pb); 111,14 (Zn) y 0,354 (Hg).

En los músculos, el Zn presentó la concentración promedio (mg/kg-base seca) más elevada (42,04 en el área total y 62,12 en la Estación Sur) en Vieja; En las

vísceras la mayor concentración promedio (mg/kg-base seca) se obtuvo para el hierro en Carachama (8 583,88 en el área total y 8 656,84 en la Estación Norte). También se encontró que los metales pesados se acumulan más en las vísceras que en los músculos.

Los resultados del medio abiótico se compararon con normativas nacionales. En el agua, la Estación Sur mostró una concentración promedio de 0,4 mg/L para el V; este valor es cuatro veces el límite máximo permitido por el TULAS y constituye evidencia de la influencia de las actividades petroleras. el Fe superó la normativa en todos los sitios; en la Laguna de Petroindustrial la concentración promedio (1,167 mg/kg) alcanzó 4 veces el valor norma. En sedimentos, V y Cd superaron la norma en todos los sitios de muestreo.

Ante la ausencia de normativa nacional respecto a peces, se compararon con límites dados por European Commission (EC, 2006), FAO/WHO (2002), Food and Drugs Administration (FDA, 2001) y con valores bibliográficos de ingesta tolerable. Se concluyó que los músculos no representan una fuente de metales pesados sobre la ingesta tolerable en la dieta de los habitantes de la Amazonía y no superan la normatividad a excepción del Zn en la Estación Sur.

Se estableció la existencia de correlaciones lineales ($p < 0,05$) entre metales del medio biótico y abiótico; En el agua no se obtuvo correlación entre metales; pero entre las propiedades fisicoquímicas se encontraron seis pares correlacionados entre los cuales están pH-Fe y Cr-ORP. En sedimentos se obtuvieron cinco correlaciones negativas y seis positivas entre metales. En los peces se encontró diez correlaciones. Al correlacionar agua, sedimentos y peces de cada sitio se encontraron ocho pares correlacionados.

De los índices de calidad se concluyó que el agua muestra una calidad regular (WQI=72,5 %), los sedimentos están totalmente amenazados (SQI=36,9 %) y los músculos de peces no indican contaminación (IPM=-1,51 en Guanchiche e IPM=-1,20 en Vieja).

INTRODUCCIÓN

La actividad petrolera en el Ecuador se encuentra concentrada en la región oriental, principalmente en las provincias de Orellana, Sucumbíos, Napo y Pastaza (Petroecuador, 2005, p. 9). Esta región es parte de la selva amazónica, y se la ha definido como una de las zonas de alto endemismo y diversidad biológica, sus ecosistemas acuáticos son muy diversos, con una correlación entre nivel de agua en los ríos y abundancia de peces; los cuales se consumen por los habitantes de la Amazonía ecuatoriana como fuente de alimento (Webb et al., 2004, pp. 61,65).

La extensiva extracción petrolera en la zona noreste del Ecuador desde los años 1970s, los constantes derrames de crudo en los sitios de explotación y a lo largo del oleoducto desde esta zona hasta la refinería de Esmeraldas, así como la quema del exceso de gas en la zona, son fuentes potenciales de contaminación debido a la actividad petrolera (Avellaneda, 2005, p. 14; Narváez, 2000, pp. 51-59).

La zona de Shushufindi (Provincia de Sucumbios) tiene potencialidad de presentar problemas de contaminación por la presencia de pozos abiertos y piscinas que contienen desechos petroleros depositados por la Texaco entre 1970 y 1990 o abiertos posteriormente por Petroecuador con las mismas malas prácticas de Texaco (Carrera, 2004, p. 36; Kashinsky, 2008, pp. 22, 23).

Según Narváez (2000) la extracción petrolera en el Ecuador produjo contaminación con compuestos orgánicos y metales pesados en suelos, aire y fuentes de agua aledañas a los sitios de explotación (p. 23) y existen estudios que tratan de la presencia y efectos de estos contaminantes en varios lugares de la Amazonía Ecuatoriana (Cabrera, 2008, p. 17; Hettler, 1996, p. 41; IESC, 2000, pp. 28, 57, 71).

La contaminación de las fuentes de agua como efecto de la actividad petrolera, puede ser la causa directa de la contaminación y bioacumulación de metales pesados en los peces que habitan las zonas aledañas a las industrias extractivas del petróleo (Webb et al., 2004, p. 60).

En los ambientes acuáticos, los metales pesados pueden ingresar hacia los peces a través de las branquias, alimento o la piel; una vez dentro de los organismos y por diferentes causas (metabolismo, ruta de ingreso, estado, etc.) se retienen en tejidos específicos (órganos blanco) con diferentes ritmos y regímenes que determinan los patrones de acumulación; se ha observado que la mayor concentración de metales pesados ocurre en las vísceras de los peces y el hígado es el órgano que suele acumular la mayor cantidad (Osman y Kloas, 2010, p. 398; Sánchez, 2008, pp. 91, 94).

En este contexto, estudios, como el que se presenta a continuación y que permiten establecer los niveles de metales pesados en el medio biótico y abiótico de zonas afectadas por la actividad petrolera, resultan de importancia en la evaluación de la contaminación y su impacto en el ecosistema porque permiten alertar a los moradores y a las autoridades de salud, si las concentraciones son altas, del riesgo potencial del consumo de peces de la zona y sirven de base para proyectos de investigación futuros en los que se pueda incrementar la cantidad de peces muestreados, tanto en número de especímenes como especies, y ampliar el área de cobertura de los estudios.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. EFECTO DE LOS EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PETROLERA EN LOS ORGANISMOS ACUÁTICOS

Desde el punto de vista ambiental la industria petrolera esta manejada con un doble estándar: con un alto sentido de responsabilidad ambiental en los países del primer mundo y con negligencia en los países en vías de desarrollo, esto causa una intensa contaminación en el agua, aire y suelo; una alta incidencia de deforestación, derrames, accidentes y sobre-explotación de yacimientos. América Latina presenta explotación petrolera en México, Venezuela, Trinidad y Tobago, Brasil, Colombia, Ecuador y Perú, países que se conocen por la presencia de bosques tropicales y su alta biodiversidad (Bravo, 1994, pp. 103, 104; Cunningham y Cunningham, 2004, pp. 104, 108, 109).

Petroecuador (2004) agrupa las actividades involucradas en la industria petrolera en cinco fases principales (pp. 32, 33):

- Exploración
- Explotación o Producción
- Almacenamiento y transporte
- Refinación
- Comercialización

Todas estas actividades generan impactos ambientales y afectan a los cuerpos de agua; sin embargo, las fases de producción y transporte son las más críticas debido al manejo de aguas de formación, uso de lodos de perforación, agua de proceso y al riesgo de derrames (Avellaneda, 2005, p. 14; Fontaine, 2005, pp. 36, 37; IESC, 2000, pp. 18, 24; Ponce, 2006, pp. 25-30).

Los efectos de los efluentes de la industria petrolera sobre los organismos acuáticos dependen de las características del contaminante y del cuerpo de agua en el cual habitan. Martínez (1994a) afirma que los contaminantes del

petróleo pueden ingresar al aire, incorporarse al agua o depositarse sobre el suelo desde donde llegan a alcanzar los sedimentos y la biota acuática o terrestre (pp. 64-66). El agua presente en la atmósfera, hidrósfera, suelo y sedimentos se convierte en vehículo de transporte de gran parte de los contaminantes cuyo destino y transferencia están controlados por la reactividad, los fenómenos de transporte y la interacción entre las fases presentes en el medio receptor (Capó, 2007, pp. 30-32; Manahan, 2005, pp. 17-20).

El suelo, el agua y el aire, como elementos del componente abiótico de cualquier ecosistema, tienen la capacidad de determinar la resistencia ambiental sobre las distintas poblaciones que forman el componente biótico. Las variaciones en uno o varios de los elementos del componente abiótico obligan a nuevas adaptaciones en los organismos de un ecosistema (Audesirk, Audesirk y Byers, 2003, pp. 799, 862). En el caso de la contaminación por petróleo, las distintas fases de producción modifican tanto a elementos del componente biótico como del abiótico (Albuja, 2011, pp. 187-188; Narváez, 2000, pp. 39-43; Ponce, 2006, p. 22).

Cuando se producen variaciones en la composición de los suelos y sedimentos, así como en las características del agua, se modifica el crecimiento y distribución de los productores primarios y por su intermedio a los demás niveles tróficos debido a que se modifica la resistencia ambiental. Un caso extremo se da por la presencia de contaminantes que pueden afectar adversamente la salud, las actividades y la supervivencia de los individuos en un ecosistema, pues este último no tiene experiencia evolutiva previa y no ha desarrollado mecanismos de adaptación (Starr y Taggart, 2004, pp. 889, 917).

Los impactos ambientales de la industria petrolera son más graves en los bosques tropicales que en otras zonas, puesto que son entornos extremadamente sensibles y de alta complejidad biológica por lo tanto, pequeñas alteraciones de las condiciones ambientales producen grandes cambios en los ecosistemas (Audesirk et al., 2003, pp. 864-866; Bravo, 1994, pp. 103,104). Muñoz, Barriga, Cabrera, Vera y López (2010), indican que el

organismo humano puede recibir afecciones al interactuar con los componentes bióticos (flora y fauna) y abióticos (agua y suelo) de un ecosistema afectado por la presencia de petróleo (p. 209).

En la selva amazónica, al igual que en la mayoría de ecosistemas, el agua relaciona a los componentes abióticos con los distintos organismos terrestres y acuáticos (Manahan, 2005, p. 17; Weber, 1997, pp. 110,111). Las poblaciones que forman parte de la biota también generan influencia en el flujo de sustancias desde y hacia los ríos, lagos y esteros ya que muchos individuos se relacionan directamente con los cuerpos de agua en alguna de las etapas de su ciclo vital y/o como fuente de alimento; así, las plantas de los pantanos transforman las sustancias presentes en el agua y la vegetación terrestre reduce la erosión del suelo lo que permiten una mayor infiltración del agua (Schlesinger, 2000, pp. 238, 257,261, 262).

Los peces consumen fitoplancton, plantas acuáticas, invertebrados acuáticos u otros peces (Junk, Soares y Saint-Paul, 1997, p. 386); los invertebrados acuáticos consumen los macrófitos del medio acuático y los invertebrados terrestres como los grillos se alimentan de plantas acuáticas (Furch y Junk, 1997a p. 187); las aves tienen una dieta variada y a más de lombrices, frutas, semillas e insectos también consumen moluscos, peces, ranas y reptiles, por lo que se relacionan directamente con los ambientes acuáticos (Trujillo, 1994, p. 28). Las larvas de ciertos insectos se desarrollan en el agua libre de contaminación y pueden servir como bioindicadores de contaminación petrolera (Silva, 1994, p. 15).

Los anfibios recurren al agua y la tierra para el desarrollo de sus ciclos vitales por lo que están expuestos a la contaminación en los dos ambientes (Coloma, 1994, p. 22); los caimanes al ser depredadores consumen peces y pueden acumular contaminantes en su organismo (Vallejo, 1994, p. 25). Varios mamíferos como el capibara, el manatí y ciertos primates solo habitan en los bosques inundados, y suelen frecuentar las orillas de los ríos y lagunas (Furch y Junk, 1997a, p. 187; De la Torre, 1994, p. 30).

La región amazónica ecuatoriana (RAE) constituye un sistema ecológico extremadamente sensible debido a las interrelaciones entre los elementos del componente abiótico (aire, agua y suelo) con los elementos del medio biótico (flora y fauna); los efectos de la industria petrolera en las características de los cuerpos de agua y en los organismos acuáticos del bosque húmedo amazónico dependen necesariamente de las acciones que reciben cualquiera de sus componentes. Para comprender los efectos de los efluentes de la industria petrolera en los cuerpos de agua y concretamente en los organismos acuáticos es necesario conocer los impactos que genera esta industria en los componentes biótico y abiótico así como los principales procesos que experimentan los contaminantes del petróleo en los cuerpos de agua y complementar esta información con las prácticas ambientales de la industria petrolera en el Ecuador.

1.1.1. INFLUENCIA DE LAS ACTIVIDADES PETROLERAS EN EL SUELO

Las actividades petroleras generan efectos sobre el suelo del área de emplazamiento y en sus alrededores durante todas las fases de producción. Desde los primeros estudios exploratorios y en las fases posteriores se abren trochas, preparan sitios para las instalaciones y se generan residuos; esto modifica las características físicas y/o químicas del suelo, influye en los procesos bióticos y afecta a los organismos acuáticos por el transporte de sustancias desde el suelo hacia los cuerpos de agua mediante fenómenos de solubilidad o arrastre. A continuación se presentan algunos de los efectos de la industria petrolera sobre el suelo.

Modificaciones topográficas y erosión: La construcción de infraestructuras y carreteras, la instalación de plataformas, campamentos y el tendido de tuberías requieren de grandes movimientos de tierra, desbroce de vegetación y apertura de trochas, actividades que junto a las deficientes prácticas agrarias generan desestabilización de los taludes naturales, modificación de las pendientes, cortes de montañas y rellenos de esteros y hondonadas; además dejan al suelo sin vegetación que lo proteja de la lluvia y las escorrentías lo que causa la pérdida de

la capa orgánica y por ende de los nutrientes que pasan a aumentar la carga de material disuelto y suspendido en las corrientes de agua, con la consiguiente eutrofización de lagunas y esteros (Avellaneda, 2005, p. 14; Martínez, 1994b, p. 53; Narváez, 2000, pp. 32, 33, 83).

Compactación del terreno: Narváez (2000) afirma que el movimiento de maquinaria y personas ocasiona una compactación progresiva del suelo lo que reduce la infiltración del agua, aumenta la escorrentía superficial y afecta los ciclos evolutivos (p. 33).

Cambio de uso: Las actividades petroleras generan expectativas económicas en la población y produce el crecimiento desordenado de ciudades y pueblos en las vecindades de las facilidades petroleras; la presencia de nuevos asentamientos causa el desbroce de amplios espacios verdes para construcción y agricultura. Estas modificaciones del suelo necesariamente alteran los ecosistemas naturales y amplían la frontera agrícola (Martínez, 1994c, pp. 44, 45; Narváez, 2000, pp. 31,37, 83).

Cambio de fertilidad: Es un efecto de la alteración de las características fisicoquímicas del suelo que se da por factores como incendios, remoción de la cobertura vegetal y la introducción de contaminantes como fluidos de perforación (Narváez, 2000, p. 33; IESC, 2000, p. 102). Los derrames, disposición inadecuada de lodos con altos contenidos de sales y aguas de formación así como salmueras de completamiento de pozos causan la salinización del suelo y reducen su fertilidad (Narváez, 2000, p. 32, 107).

Contaminación por desechos sólidos y líquidos: Se debe al mal manejo y disposición de residuos industriales y domésticos (partículas de combustión, aguas servidas, lodos de perforación, fluidos de producción, etc.); accidentes como desbordes de piscinas, reventones, ruptura de tuberías, accidentes de tanqueros y sabotajes. Un mal manejo en las técnicas de cementación puede generar la salida de aguas salobres hacia la superficie. El agua de precipitación puede arrastrar estos contaminantes desde el suelo por lixiviación o como sólidos suspendidos (Cabrera, 2008, pp. 8,9; Martínez, 1994b, p. 53; Narváez, 2000, p. 32).

1.1.2. INFLUENCIA DE LAS ACTIVIDADES PETROLERAS EN EL AGUA

La contaminación por petróleo afecta a los cuerpos de agua alrededor del mundo. Se estima que entre 3 millones y 6 millones de toneladas métricas de petróleo por año se vierten a los océanos debido a cargueros de petróleo, derrames, descargas intencionales y a las industrias costeras; aproximadamente la mitad de este petróleo derramado se debe al transporte marítimo (Cunningham y Cunningham, 2004, p. 246).

Respecto a la contaminación por petróleo en fuentes de agua dulce no se presenta información estadística a nivel global, pero varios estudios sobre zonas específicas coinciden en señalar que alguna o varias fases de la producción petrolera causan la contaminación en cuerpos de agua con influencia directa sobre los organismos acuáticos (Avellaneda, 2005, p. 14; Bravo, 1994, pp. 108, 109; Cabrera, 2008, p. 26; IESC, 2000, pp. 17, 31, 43, 48; Mariscal y Salinas, 2000, p. 130).

A continuación se presentan varios de los efectos de la industria petrolera sobre el agua.

Cambio en la calidad: La variación en la calidad del agua se manifiesta en cambios de sus características fisicoquímicas lo que disminuye su aptitud para diferentes usos como el consumo humano; estas variaciones se dan por la generación de aguas servidas, vertimiento de aguas contaminadas, aguas de formación y lodos a los cuerpos de agua, incorrecta disposición de desechos sólidos y líquidos, arrastre de residuos por la lluvia, derrames debido a ruptura de tuberías y sabotajes, generación de partículas debido al movimiento de tierras, deficiente tratamiento de aguas, derrames de lodos de perforación, cemento y fluidos (IESC, 2000, p. 17; Martínez, 1994a, pp. 64-66; Narváez, 2000, pp. 33, 83, 107).

Modificación y desaparición de corrientes de agua, humedales y áreas inundadas: La construcción de infraestructuras en todas las fases de la

industria petrolera obliga a realizar modificaciones topográficas con la consiguiente remoción de suelo; esta actividad genera cambio en los cursos de agua y arrasa con esteros, humedales y otras áreas inundadas; además la incorrecta deposición de materiales produce obstaculización del flujo normal de las corrientes y el aumento de sustancias disueltas y sólidos suspendidos (Avellaneda, 2005, p. 14; Barriga, 2012, p. 99; Martínez, 1994a, p. 64; Narváez, 2000, p. 33).

Reducción de caudal: En las facilidades petroleras se requiere agua para el uso doméstico e industrial; la perforación y refinación requieren considerables cantidades de agua que se obtiene desde las fuentes de agua cercanas con la consecuente reducción de los caudales normales (Fundación Natura, 1991, pp. 276, 512; Narváez, 2000, p. 34).

Contaminación de aguas subterráneas: El desborde y mal manejo de piscinas de crudo y aguas de formación así como de desechos sólidos puede generar lixiviados que infiltran en el suelo y alcanzan los niveles freáticos esto causa la contaminación de aguas subterráneas (Bravo, 1994, p. 109; Mariscal y Salinas, 2000, p. 130; Narváez, 2000, pp. 34, 82).

1.1.3. INFLUENCIA DE LAS ACTIVIDADES PETROLERAS EN EL AIRE

Una característica de las actividades petroleras es la emisión de sustancias al aire, las mismas que se originan de varias fuentes y pueden ser arrastradas por la lluvia hasta los cuerpos de agua donde alteran las características fisicoquímicas e influyen en los organismos acuáticos.

Emisiones a la atmósfera: Los movimientos de tierra y construcciones, los procesos de combustión (motores y quema de gas), la regeneración de catalizadores, las unidades de craqueo catalítico entre otros liberan material particulado y gases formados principalmente por óxidos de azufre, nitrógeno y carbono; estas sustancias contribuyen a la lluvia ácida, causan afecciones

respiratorias e impiden el normal transporte de oxígeno en la sangre; además el material particulado puede reducir la visibilidad, reforzar la actividad carcinógena y ser muy peligroso para la salud por la presencia de sulfatos y óxidos metálicos; el vanadio y el níquel pueden ser venenosos al encontrarse presentes en el aire (Capó, 2007, p. 76; Fundación Natura, 1991, p. 275; IESC, 2000, p. 29).

Varios hidrocarburos pueden pasar a la atmósfera desde tanques de almacenamiento, separadores de aguas residuales, equipos de proceso, drenajes, derrames y piscinas de producción; el problema radica en las características carcinogénicas de hidrocarburos como los COVs (compuestos orgánicos volátiles) (Fundación Natura, 1991, p 274); y de los metabolitos de algunos HAPs (hidrocarburos aromáticos policíclicos) como el benzo (a) pireno (Manahan, 2005, pp. 284, 553, 663).

1.1.4. INFLUENCIA DE LAS ACTIVIDADES PETROLERAS EN LA FLORA

Remoción y deterioro de la cobertura vegetal: El movimiento de suelo necesario para las actividades exploratorias y la instalación de infraestructura de explotación, refinación y transporte obliga al desbroce de grandes extensiones de bosque; estas acciones afectan la secuencia evolutiva de la flora y alteran los ciclos de regeneración natural. Además la emisión de contaminantes al aire, al agua y al suelo deteriora la capa vegetal y reducen la capacidad fotosintética lo que disminuye la productividad primaria (Narváez, 2000, p. 35).

Martínez (1994a) indica que solo durante la operación de Texaco en la Amazonía ecuatoriana se deforestó un millón de hectáreas de bosque tropical durante la apertura de líneas sísmicas y se construyó 500 Km de carreteras para lo cual se abrieron trochas y se taparon un promedio de 100 mil esteros (p. 64).

Afecciones a la microflora: La presencia de contaminantes afecta a los

microorganismos fotosintéticos en el suelo y el agua y a través de ellos a los organismos de niveles tróficos superiores. Existe una amplia gama de respuestas del fitoplancton sobre el petróleo y sus derivados entre los que se encuentran la reducción de la fotosíntesis y la alteración de los procesos metabólicos, factores que generan cambios drásticos en este tipo de comunidades y pueden llegar a la desaparición de ciertas poblaciones en función de su tolerancia; por ejemplo, la sensibilidad al petróleo es mayor en las algas verdes que en las verde-azules y las diatomeas presentan la mayor tolerancia (Fundación Natura, 1991, p. 527; Kimerling, 1994, p. 57).

1.1.5. INFLUENCIA DE LAS ACTIVIDADES PETROLERAS EN LA FAUNA

Desplazamiento de especies y cambios en el comportamiento: Las instalaciones petroleras modifican el entorno y generan altos niveles de ruido con lo que despojan a la fauna de su hábitat, obligan a su desplazamiento hacia sitios de menor afección y generan cambios en sus hábitos y comportamientos (Martínez, 1994c, p. 43; Narváez, 2000, p. 36).

Alteración de los ciclos biológicos normales: La contaminación por crudo y productos de refinación altera los procesos biológicos mediante el bloqueo de los órganos quimiorreceptores o la inducción de falsas respuestas; esto afecta la capacidad de detectar alimento, el escape de depredadores, la territorialidad y las respuestas sexuales; ciertas fracciones de petróleo pueden inducir a alteraciones en la gametogénesis, mutaciones cromosómicas y alteraciones en el crecimiento (Fundación Natura, 1991, pp. 278-280, 526). La bioacumulación de hidrocarburos y metales pesados se relaciona con los efectos negativos en los organismos al concentrarse a lo largo de las cadenas alimenticias (Betancourt, Barriga, Guimaraes, Cueva y Betancourt, 2012, pp. 120, 124; IESC, 2000, pp. 24, 28).

Mortalidad e incremento en la captura de especies: La captura indiscriminada que ejercen los pobladores, entre los que se encuentran los

trabajadores petroleros, colonos y militares afecta a la fauna terrestre, acuática y aérea. La pesca indiscriminada con dinamita, reduce las poblaciones de peces, en especial durante la sísmica por la fácil disponibilidad de explosivos (Barriga, 2012, p. 99; Martínez, 1994c, p. 44). Ponce (2006) indica que una sola explosión de dinamita en la fase de exploración puede matar alrededor de 500 peces (pp. 24, 25).

Muñoz et al. (2010) determinó que los habitantes de Shushufindi en la Amazonia ecuatoriana presentan un elevado consumo de carne de pescado y las labores de pesca se dan durante todo el año, particularmente durante el verano cuando los caudales en ríos y lagos disminuyen (p. 217).

Los animales en la búsqueda de agua y alimento ingieren el petróleo derramado lo que puede causar la muerte (IESC, 2000. p. 24); en las aves puede dañar las plumas, impedir el aislamiento térmico y la movilidad, esto provoca un gasto mayor en sus reservas de energía y causa la muerte (Fundación Natura, 1991, p. 531); la quema de gas atrae a los insectos voladores hacia las teas donde mueren quemados (Martínez, 1994a, p. 66). Según Narváez (2000) “la fauna acuática tiene mayor riesgo de mortalidad como consecuencia de cambios en las características físicas y/o químicas de los cuerpos de agua por el vertimiento de aguas industriales, derrames de lodos y combustibles” (p. 36).

Afecciones a la microfauna: El zooplancton constituye parte de los primeros niveles tróficos y se convierte en vía de ingreso de contaminantes de petróleo hacia organismos de niveles tróficos superiores. Ante la presencia de hidrocarburos las comunidades de zooplancton, presentan cambios drásticos en función de las características individuales de los organismos (Fundación Natura, 1991 p. 281; Hettler et al., 1996, p. 61; Kimerling, 1994, p. 57).

Proliferación de vectores infecciosos: La generación de basura industrial y doméstica incrementa la presencia de roedores e insectos que son vectores de enfermedades (Narváez, 2000, p. 36).

1.1.6. PRINCIPALES PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DEL PETRÓLEO EN LOS CUERPOS DE AGUA

Las características físico-químicas de los cuerpos lóticos y lénticos son indicadores de la calidad ambiental en un cuerpo de agua e influyen en los procesos de degradación de los contaminantes (Riser-Roberts, 1992, p. 20).

En un ecosistema la temperatura influye en la solubilidad, el estado físico y el grado de toxicidad de las sustancias; también en las propiedades físico-químicas del cuerpo de agua como el pH, ORP, solubilidad de gases, densidad, el estado físico y la viscosidad (Fuentes y Massol-Deyá, 2002, p. 2). El pH da una idea de la calidad del agua, representa la acidez e influye en el estado de oxidación de los iones y por tanto en su solubilidad; cambios de pH influyen de manera significativa en la sorción de cationes por parte de las sustancias orgánicas (Furch, 1997, p. 54; ACS, 1998, p. 52; Schlesinger, 2000, p. 224). En los ríos amazónicos alimentados por aguas provenientes de la cordillera andina, el pH debe encontrarse cerca a la neutralidad (Furch y Junk, 1997b, pp. 70, 75).

El potencial redox (ORP) expresa la capacidad de un medio a captar o entregar electrones; los sistemas óxicos tienen un potencial redox alto, usualmente mayor a +600 mV debido a la presencia de oxígeno disponible para aceptar electrones (Schlesinger, 2000, pp. 222, 227); los pantanos y pequeños cuerpos de agua en la Amazonía son ecosistemas prácticamente anóxicos y a medida que el carbono orgánico agota el oxígeno del medio el potencial redox se reduce (Furch y Junk, 1997b, pp. 100, 103; Manahan, 2005, p. 87; Riser-Roberts, 1992, p. 60, 104).

La conductividad es particularmente importante en el presente estudio porque su magnitud es una consecuencia de la cantidad de iones disueltos. En el estudio realizado por Hettler (1996) se encontró que la mayoría de los metales analizados se correlacionan positivamente con la conductividad (p. 31). En la región amazónica las características físico-químicas de los cuerpos de agua también son función de la precipitación y la escorrentía que los alimenta (Furch y Junk, 1997b, pp. 85-90; Irion, Junk y Melo, 1997, pp. 31-32).

El ingreso de las fracciones del petróleo a los cuerpos de agua se da directamente por las descargas intencionales y derrames o indirectamente al fluir sobre la pendiente o por el arrastre de las escorrentías (Bravo, 1994, pp. 108-109; Martínez, 1994b, p. 53; Riser-Robert, 1992, pp. 2,4).

En un sistema acuático, los componentes del petróleo se encuentran sometidos a factores físicos, químicos y biológicos que contribuyen a su degradación; las transformaciones ocurren simultáneamente mediante procesos bioquímicos, microbiológicos, químicos y fotoquímicos. Los efectos ecológicos y las interacciones entre compuestos son complicados y diversos, pues son función de las tensiones superficiales, densidades, puntos de ebullición, capacidades de sorción, viscosidades y solubilidades (Hettler, Lehmann y LeMarie, 1996, p. 26; Riser-Roberts, 1992, pp. 29-31, 60).

Una vez que el crudo ingresa en un cuerpo de agua empieza a dispersarse horizontalmente, incrementa el área superficial y deja al petróleo expuesto a distintos procesos como la dispersión vertical, evaporación, foto-oxidación, disolución, emulsificación y sedimentación (Hettler et al., 1996, p. 59). La dispersión horizontal se favorece por factores externos como el viento y el movimiento del agua. Al inicio de un derrame la dispersión horizontal es muy rápida y extremadamente difícil de controlar mientras que la dispersión vertical se restringe. La dispersión vertical es un fenómeno que depende de las propiedades del fluido como la viscosidad y la tensión superficial (Riser-Roberts, 1992, pp. 107, 112).

En la mancha de crudo los hidrocarburos livianos pasan por evaporación hacia la atmósfera con lo que se llega a evaporar hasta los dos tercios de la masa derramada, esto produce cambios en las propiedades fisicoquímicas y da como resultado una mancha de crudo rica en los componentes más pesados. La mayoría de los compuestos volatilizados y otras fracciones de crudo pueden sufrir foto-oxidación por acción de la luz solar para generar óxidos de carbono, ácidos, fenoles, aldehídos, cetonas, compuestos oxigenados y aerosoles (Fundación Natura, 1991, p. 524; Hettler, et al., 1996, p. 42; IESC, 2000, p. 25).

Al estar en contacto con el agua una parte de los hidrocarburos más livianos y volátiles se evapora, el resto se solubiliza y genera un mayor impacto en los ecosistemas debido a su toxicidad; en cambio las fracciones de alta viscosidad como resinas y asfaltos estimulan la formación de emulsiones del crudo con el agua, mientras mayor es este proceso, más difíciles son las técnicas de limpieza (Fundación Natura, 1991, p. 524).

Los componentes de mayor peso se depositan en los sedimentos, y producen una recontaminación progresiva de la columna de agua debido a que se liberan lentamente (IESC, 2000, p. 25). El proceso de sedimentación está regulado por la interacción con los microorganismos, la materia orgánica disuelta y con las partículas suspendidas por medio de los procesos de sorción; el ingreso de sólidos debido a las precipitaciones también contribuye al arrastre de crudo hacia el fondo del cuerpo de agua (Fundación Natura, 1991, p. 524).

Los microorganismos (levaduras, bacterias y hongos) intervienen sobre los componentes hidrocarbonados que se encuentran en la película superficial de crudo, en el agua y en los sedimentos; el fitoplancton y el zooplancton también intervienen en la degradación y sedimentación del crudo. Los invertebrados bentónicos trabajan sobre la degradación del crudo sedimentado (Fundación Natura, 1991, p. 525). La degradación biológica se da primero en los compuestos más livianos y menos complejos y luego en los más pesados y complejos; los compuestos simples como los alcanos se degradan rápidamente por este proceso (Hettler, 1996, p. 25).

1.1.7. EFECTOS DEL PETRÓLEO EN LOS ORGANISMOS ACUÁTICOS

Los efectos del petróleo y sus derivados en los organismos acuáticos dependen del tipo de crudo y las respuestas de dichos organismos; estos efectos incluyen la disminución de la fotosíntesis, reducción de la toma de alimento, afecciones a la tasa de fecundidad y al crecimiento (Fundación Natura, 1991, p. 279).

Después de un derrame, el recubrimiento por petróleo en organismos acuáticos puede provocar la muerte por asfixia al recubrir las branquias de los peces y a los invertebrados como crustáceos y moluscos; generalmente los primeros en ser afectados son los organismos que viven en la superficie del agua y aquellos que se asocian a las raíces de las plantas acuáticas (Fundación Natura, 1991, pp. 282, 528). Otro de los efectos más drásticos de los derrames se visualiza en las aves acuáticas cuando quedan cubiertas de petróleo, esto reduce la flotabilidad en el agua e impide el vuelo; ocasiona su muerte por frío, hundimiento o depredación (Kimerling, 1994, p. 57).

El crudo en los cuerpos de agua puede reducir la disponibilidad de alimento de las aves acuáticas, también éstas pueden acarrear los contaminantes desde el agua hasta los nidos, esto reduce el éxito en la eclosión, además la ingesta de cantidades pequeñas de petróleo puede afectar a la puesta de huevos (Fundación Natura, pp. 530, 531; IESC, 2000, p. 24; Kimerling, 1994, p. 57).

La película de crudo que se forma en la superficie del agua reduce la entrada de luz y disminuye la fotosíntesis en el fitoplancton y en la vegetación sumergida, este fenómeno afecta la producción de oxígeno y de alimento para el zooplancton y los peces; además un incremento en la turbidez del agua puede asfixiar a los organismos bentónicos (Gualpa y Torres, 2001, p. 67; Tirado, 1994, p. 33).

A pesar de la evidencia de la presencia de crudo en varias especies de peces tras derrames petroleros en el mar; los efectos de los contaminantes en los ecosistemas no están todavía claras (IESC, 2000, p. 24). Un caso particular se tiene en la Amazonía ecuatoriana con los pantanos y pequeños cuerpos de agua que se ven afectados intensamente por el petróleo derramado, pues causa el total agotamiento del oxígeno y puede generar la muerte por anoxia de la fauna y flora que sobrevive en dichas áreas (Junk, 1997, p. 12; Manahan, 2005, pp. 56, 87; Riser-Roberts, 1992, p. 104).

Los cuerpos de agua en la Amazonía ecuatoriana presentan bajo contenido de sustancias disueltas con una conductividad inferior a 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e incluso puede

alcanzar los 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$; los organismos acuáticos están adaptados a estas condiciones. Los efluentes con alta conductividad pueden afectar a las comunidades acuáticas al producir un gradiente de salinidad en los arroyos y pequeños ríos que genera una barrera química e impide la migración normal de peces y otros organismos; esto afecta la reproducción y la distribución de especies que no sobreviven ante una elevada salinidad (Hettler et al., 1996, p. 59).

1.1.8. PRÁCTICAS AMBIENTALES DE LA INDUSTRIA PETROLERA EN LA AMAZONÍA ECUATORIANA

La región amazónica ecuatoriana (RAE) se extiende sobre una llanura sedimentaria que incluye planicies, zonas con fuertes pendientes y áreas pantanosas y arenosas; se divide en bloques petroleros de 200 000 hectáreas c/u que se localizan al pie de monte y estribaciones de las cordilleras Napo Galeras y Cutucú (Narváez, 2000, p. 31; Petroecuador, 2005, p. 10).

La RAE se conforma por suelos lateríticos de recubrimientos volcánicos que se caracterizan por su alto contenido de óxidos de hierro y aluminio; se ubica entre los 200 y 1 200 m.s.n.m. y el clima se define como megatérmico húmedo y megatérmico lluvioso con una temperatura promedio de 25 °C y una precipitación anual de 2 000 a 4 000 milímetros (Hettler, et al., 1996, pp. 17, 21; Narváez, 2000, p. 31; Schlesinger, 2000, p. 112). Durante el año la presencia de lluvias abundantes tiende a ser constante pero se tiene dos periodos en que la precipitación influye mayormente; el primero de diciembre a abril, y el segundo de septiembre a noviembre (Gualpa y Torres, 2001, p. 19).

La precipitación, temperatura y humedad en la RAE constituyen condiciones ideales para el desarrollo del bosque húmedo tropical que se encuentran entre los ecosistemas con mayor biodiversidad sobre la tierra. Wright (1996) reporta la presencia de 300 especies de plantas vasculares (p. 15). En el parque Yasuní se han detectado unas 270 especies de anfibios y reptiles, 500 especies de aves, 300 especies de mamíferos y 250 especies de peces (Hettler. 1996, p. 23).

Gualpa y Torres (2001) indica que los cuerpos de agua en la RAE constituyen el hábitat de 600 especies de peces y más de 250 especies de reptiles y anfibios, cuya abundancia depende de la época del año en función de la precipitación (p. 21); por ejemplo, en la época de transición (agosto-octubre) y verano existen más peces en los ríos, mientras que en la época de intensas lluvias se presenta mayor concentración de peces en las lagunas (Barriga, 2011, p. 157).

Para el año 2012, Barriga (2012) reportó una lista de 951 especies de peces existentes en el Ecuador, de las cuales 85 % se encuentran en la región amazónica; en esta región, la zona Ictiohidrográfica Napo-Pastaza en la que se localiza el cantón Shushufindi presentó la mayor diversidad con 680 especies, lo que constituye el 72 % de la totalidad de especies de peces en el Ecuador. (pp. 83, 93)

Los recursos naturales como la madera y el petróleo que existen en las áreas amazónicas generan varios problemas en la conservación de áreas sensibles como Cuyabeno, Limoncocha, Tiputini y la cuenca del Pastaza; en relación a los impactos petroleros, estos van desde la alteración del entorno durante el levantamientos de infraestructuras hasta la alteración de cuerpos de agua y suelos (Albuja, 2011, p. 187); estas actividades se dan en la Amazonía desde los años 20 del siglo pasado.

La primera concesión petrolera en la Amazonía ecuatoriana data de 1921 a favor de Leonard Exploration Co. para los estudios exploratorios y de explotación, posteriormente se concesionó 10 millones de hectáreas a la Royal Dutch Shell. Texaco Petroleum Company comenzó sus operaciones en el Ecuador en el año 1964, y desde 1967 mantuvo el monopolio en la extracción en la RAE. En 1972, Ecuador inició las exportaciones de petróleo bajo el liderazgo de Texaco; en el año 1990, tras 20 años de explotación petrolera en la RAE Texaco sale del territorio ecuatoriano. Para el año 1993, Petroecuador asumió la totalidad de las operaciones petroleras de Texaco (Carrera, 2004, p. 36; IESC, 2000, pp. 13, 20; Narváez, 2000, p. 74; Petroecuador, 2004, pp. 20,23; Petroecuador y Repsol YPF, 2007, p. 9).

Actualmente el crudo proviene de los campos de Petroecuador y de 44 campos a cargo de varias empresas mediante contratos de participación y prestación de servicios; En el año 2010 en los campos de propiedad del estado se alcanzó una producción promedio de 136 098 barriles de petróleo por día. La actividad petrolera en el Ecuador se concentra, principalmente en las provincias de Sucumbíos, Orellana, Napo y Pastaza (EP Petroecuador, 2011, p. 105; Petroecuador, 2005, pp. 9-18). Bustamante y Jarrín (2005) determinaron que el 80 % de los pozos del país se encuentran en los cantones Lago Agrio, Shushufindi, Orellana y la Joya de los Sachas (p. 22).

No se tiene mayor información sobre prácticas ambientales en la industria petrolera en el país hasta 1972; muchos de los reportes bibliográficos aparecen a partir de la década de los 70s, debido a la importancia del caso Texaco en las últimas cuatro décadas. Andrade (2008) manifiesta que existe documentos de 1972 que explican a los empleados en Ecuador los incidentes ambientales a reportarse y hace una reseña textual: “reportar los incidentes ambientales únicamente cuando éstos sean conocidos por la prensa o el gobierno”, caso contrario “no registrar el incidente y destruir los reportes que ya existan” (p. 20).

Narváez (2000) afirma que durante el tiempo que Texaco operó en el Ecuador, la empresa no observó ninguna normativa ambiental, tenía toda la libertad para construir carreteras e infraestructura, invadir territorios y arrojar los desechos en áreas sensibles; esto ocasionó el vertimiento de aproximadamente 17 mil millones de galones de petróleo y 20 mil millones de agua tóxica sobre los ríos; la quema de 235 millones de pies cúbicos de gas; se abandonaron unas 600 piscinas de desechos tóxicos y se obligó al desplazamiento de varias comunidades indígenas (pg. 23). Posteriormente, cuando PETROECUADOR asumió las operaciones petroleras en la RAE las prácticas ambientales se mantuvieron similares a su predecesora norteamericana (Kashinski, 2008, p. 22).

Generalmente se construyen de una a tres piscinas receptoras de desechos en la vecindad del pozo que sirven para recolectar el lodo de perforación, agua, restos de crudo y agua de formación. Estos desechos van a acumularse en las piscinas

donde se dejan abandonados o se descargan a ríos y esteros, al crudo que se acumula en las piscinas se le prende fuego o se recoge para regarlo en las carreteras. En la Amazonía, las carreteras solían recubrirse con crudo que llegaba a ríos y esteros aledaños arrastrados por la lluvia (Cabrerera, 2008, p. 11; IESC, 2000, pp. 17,31, 59; Martínez, 1994a, pp. 64-65).

Las aguas de formación en muchos casos se vertían sin ningún tratamiento previo a los ríos y esteros aledaños; a partir de 1992 se instalaron pozos de reinyección de agua en varios campos, no obstante la descarga de aguas de formación al ambiente y los ríos aún se da en grandes cantidades (Martínez, 1994a, p. 65; Narváez, 2000, pp. 81, 87-100). Otra práctica común, como medida de mitigación para eliminar las piscinas de crudo y desechos era taponarlas con tierra y abandonarlas, los residuos de las piscinas taponadas pueden fluir hacia la superficie, por lo que el peligro está latente (Narváez, 2000, p. 41; Carrera, 2004 p. 36); hasta la actualidad existen piscinas sin ser tratadas degradándose en fincas particulares (Kashinski, 2008, p. 22).

Kashinsky (2008) manifiesta que “Petroecuador recoge los desechos dejados por Texaco y los vierte trás de su campamento en Sacha para quemarlos”; los derrames no se reparan rápido y se redirigen hacia cuerpos de agua (pp. 22, 23) y existen unos 200 mecheros en los que continuamente se quema 2 millones de metros cúbicos de gas por día (IESC, 2000, p. 43; Martínez, 1994a, p. 66).

PETROECUADOR recibió de Texaco, una tecnología obsoleta con infraestructura petrolera de 20 años de uso y cientos de piscinas con desechos; además heredó una práctica ambiental antiecológica y una región amazónica devastada. La tendencia de compañías como Texaco y Petroecuador de reducir los costos de producción y no aplicar la tecnología moderna, excluyó de sus costos de operación, los costos por daño a la salud de las comunidades afectadas, los costos por la inadecuada disposición de las aguas de formación, la quema de gas, deforestación, erosión, pérdida de biodiversidad, etc. y produjo una extrema contaminación que se mantiene hasta hoy (Kashinski, 2008, p. 22; Narváez, 2000, pp. 25-26).

1.2. EFECTO DE LOS METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA

Los elementos traza son aquellos que se encuentran en un sistema en concentraciones muy bajas (ppm o menos). Algunos de estos elementos son necesarios como nutrientes ya que cumplen funciones importantes en plantas, animales y el ser humano; los requerimientos normalmente son en bajas concentraciones y el exceso puede afectar negativamente a los organismos vivos. De entre los elementos traza, los metales pesados son de especial interés por su toxicidad, persistencia y capacidad de acumularse en las cadenas alimenticias y llegar hasta los humanos (Betancourt et al., 2012, pp. 120, 124; Manahan, 2005, pp. 169, 170; Sánchez, 2008, p. 91).

Los metales pesados se encuentran entre los elementos de transición (bloque d) y algunos como el Sn y Pb, están entre los elementos representativos, pueden ser esenciales como el hierro o tóxicos como el cadmio y el mercurio (Manahan, 2005, 170). Los metales pesados que originan mayor preocupación con relación al consumo de agua son los cationes de Pb, Hg y Cd, por su facilidad para enlazarse a las proteínas corporales e impedir su normal funcionamiento; entre los efectos de los metales pesados en el organismo humano constan alteraciones del sistema nervioso y de órganos como riñones e hígado, e inclusive la muerte (ACS, 1998, p. 56; Cunningham; y Cunningham, 2004, p. 240).

1.2.1. EL MEDIO ACUÁTICO COMO VÍA DE INGRESO DE METALES PESADOS AL SER HUMANO

El ingreso de metales pesados a los cuerpos de agua se da por causas naturales o antropogénicas y se reparten entre los componentes del medio acuático (agua, sedimentos y organismos vivos) en función de diferentes mecanismos (químicos, físicos y biológicos) y de las variaciones de los factores bióticos y abióticos (Sánchez, 2008, p. 91). Se señalan como fuentes naturales de metales pesados en los ambientes acuáticos a la meteorización del sustrato geológico, las emisiones volcánicas, el polvo arrastrado por el viento y la

disolución de sales. Entre las fuentes antropogénicas se tiene a los desechos industriales, actividades mineras, escorrentía urbana, desagües, rellenos y el lavado atmosférico de partículas o gases atmosféricos (Manahan, 2005, p. 170; Sánchez 2008, p. 92; Schlesinger, 2000, pp. 19, 87-92).

Un estudio realizado por la OIEA (1972), sobre la ruta de radionúclidos descargados en el agua muestra que los metales pueden desplazarse en el ambiente a través del ciclo hidrológico y alcanzar el organismo humano mediante la ingestión de agua, el consumo de pescado, aves acuáticas y de alimentos cultivados en tierras que se riegan con agua contaminada (pp. 51, 58, 62).

La publicación de la OIEA (1972) sobre radionúclidos señala que los metales pueden permanecer indefinidamente en la masa de agua o pasar a otros componentes (sedimentos, detritos y organismos acuáticos). En general las especies catiónicas se absorben por los minerales del fondo de lagos y ríos en función de la capacidad de intercambio catiónico y la concentración de cationes competidores en el agua; en los suelos de grano grueso pueden sufrir procesos de sorción o procesos de intercambio iónico en suelos de grano fino como las arcillas (pp. 11-13).

En el medio acuático los metales pueden absorberse por los organismos. La biodisponibilidad y bioacumulación depende de muchos factores físicos, químicos y biológicos. La absorción biológica por un organismo puede producirse por sorción superficial, ingestión o metabolismo; en el caso de los peces los metales pesados pueden ingresar por la superficie corporal, el alimento o las branquias (Sánchez, 2008, pp. 91, 96).

Ciertos elementos esenciales entre los que están el hierro, cobre, zinc y cobalto, existen en los organismos en concentraciones superiores a las del medio ambiente, ya que se asimilan con mayor rapidez y tienden a concentrarse. La absorción se ve modificada por la temperatura y la luz, ya que la temperatura influye en el metabolismo de microorganismos, animales de sangre fría y plantas; además, el fitoplancton puede concentrar productos como el cobalto, cobre, zinc y hierro (Fundación Natura, 1991; OIEA, 1972, p. 15; Schlesinger, 2000, p. 322).

Mediante el uso de radionúclidos se evidenció que elementos como el cobre, cobalto, manganeso, hierro, zinc y cromo presentan una mayor concentración en los productores primarios, una concentración media en los herbívoros y mínima en los carnívoros. Los peces y otros organismos acuáticos pueden acumular metales a lo largo de la cadena alimenticia (biomagnificación) y alcanzar el organismo humano; la concentración en los organismos acuáticos estará en función del número de niveles tróficos; un ejemplo son los crustáceos de estuario que pueden acumular iones metálicos como Cu, Zn y Cr en cantidades superiores a sus requerimientos biológicos debido a que viven en el fondo del estuario (comportamiento bentónico) (OIEA, 1972, p. 16).

1.2.2. EL PETRÓLEO COMO FUENTE DE METALES PESADOS

Los metales pesados que se encuentran en el petróleo o en fracciones como los combustibles líquidos provienen del yacimiento de crudo o ingresan en algunas de las operaciones que se realizan en el ciclo productivo del petróleo, como el almacenaje y manipulación y otras operaciones de proceso (Speight, 2007, p. 382). El mercurio y el cadmio son los principales metales que pueden causar daño a la salud humana si se ingieren a través del agua expuesta a la contaminación con petróleo. (IESC, 2000, p. 28).

En el crudo los metales pesados existentes dependen del origen del yacimiento; Fuge (2005) reporta la presencia de cadmio, cromo, níquel, cobre y vanadio en crudos europeos (p. 49). Pero por lo general Ni y V se encuentran en mayor cantidad que otros metales en el petróleo, seguidos de Fe, Cu y Zn (Cabrera, 2008, pp. 9, 22; Narváez, 2000, p. 68; Speight, 2007, pp. 192-193, 382). El Cr y Ba también pueden provenir de los aditivos que se usan en la perforación, mantenimiento y reacondicionamiento de los pozos, por ejemplo los lodos de perforación pueden contener cantidades elevadas de Ba (Cabrera, 2008, pp. 9, 22; IESC, 2000, p. 28).

Las aguas de formación de petróleo (AFP) pueden tener concentraciones

significativas de Ni, V y Cu, además de otros metales como Ba, Cd, Cr, Fe, Pb, Hg y Zn, estos elementos provienen de los estratos geológicos por disolución a grandes temperaturas y presiones (lixiviación) (Narváez, 2000, pp. 26, 68, 79, 80).

Las refinerías de petróleo emiten contaminantes al aire y al agua, el material particulado y los aerosoles tienen metales como Fe, Ni y V; entre los contaminantes que las refinerías descargan al agua se encuentran metales pesados como Zn, Al, V, Cr, Pb y Cd; de estos el Cr es el que más frecuentemente se encuentra en los efluentes de una refinería y proviene principalmente de la corrosión de equipos como las columnas de refrigeración (Fundación Natura, 1991, pp. 274-277, 283), mientras que el V es el elemento que se encuentra en concentraciones más elevadas en los ambientes circundantes a las refinerías (Fuge 2005, pp. 49, 56).

Un estudio realizado en la RAE cuantificó Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V y Zn en el suelo del área de influencia petrolera y determinó su presencia sobre los límites máximos permisibles entre el 1 y 29 % de las muestras que se recolectaron, mientras que el 9 % de las muestras de agua subterránea excedieron las normas ecuatorianas para el Ba y el Cd (Cabrera, 2008, pp. 23, 25).

1.2.3. LOS METALES PESADOS Y LA SALUD HUMANA

1.2.3.1. Mercurio (Hg)

El mercurio es un elemento no esencial, en un medio acuoso puede encontrarse como mercurio divalente o metálico. En los sedimentos, el mercurio metálico puede transformarse en dimetil-mercurio; este compuesto es muy tóxico y tiene capacidad de concentrarse en las cadenas alimenticias (APHA, AWWA y WEF. 2005, p. 3:86; Betancourt et al., 2012, pp. 120). El ser humano se ve expuesto al mercurio a través del consumo de pescado o del contacto directo con agua contaminada, ya que los compuestos de alquil mercurio son liposolubles y volátiles, es decir pueden absorberse a través de la piel o en el tracto

gastrointestinal hasta llegar al sistema nervioso central donde se acumulan. Entre los síntomas más comunes debido a la presencia de altos niveles de mercurio están desórdenes mentales, dificultades para caminar y conversar, disminución de los campos visuales y problemas al masticar y tragar (Centeno et al., 2005, p. 568; Fuge 2005; p. 44; IESC, 2000, p. 28; Manahan, 2005, p. 173; Nordberg y Cherian, 2005, pp. 180, 196).

Otra riesgo es la inhalación de vapores de mercurio elemental ya que estos pueden alcanzar el torrente sanguíneo, llegar al cerebro y causar temblores, insomnio, depresión e irritabilidad; además puede afectar otros órganos y sistemas del cuerpo humano (tiroides, sistema respiratorio, piel, sistema inmunológico, hígado y sistema gastrointestinal); mientras que el mercurio divalente afecta especialmente a los riñones (Manahan, 2005, p. 656; Sánchez 2008, p. 97).

1.2.3.2. Cadmio (Cd)

Es un elemento no esencial y un tóxico agudo, el cuerpo humano elimina el cadmio ingerido a través de la orina gracias a la proteína metalotioneína que lo compleja, de no ser eliminado este se ubica en el hígado y riñones, los cuales pueden verse afectados. La inhalación de óxido de cadmio en polvo causa neumonitis que se manifiesta por edema y necrosis pulmonar (ACS, 1998, p. 58; Manahan, 2005 pp. 171, 655; Sánchez, 2008, p. 97).

El cadmio se bioacumula y la exposición ambiental a este elemento se da de igual forma que con el mercurio. Debido a que se encuentra fuertemente ligado a otros compuestos en el suelo y el agua, altos niveles de Cadmio en el cuerpo pueden provocar dolores de estómago, vómito, diarrea y afecciones renales; además se asocia al incremento en la tasa de mortalidad por cáncer de pulmón en humanos y también se indica una relación entre el nivel de cadmio en el agua potable y el cáncer de próstata (IESC, 2000, p. 28; Nordberg y Cherian, 2005, p. 187).

1.2.3.3. Plomo (Pb)

El plomo es un elemento muy tóxico, se encuentra en bajas concentraciones y no es esencial para ningún organismo; ataca al sistema nervioso central, causa disfunción renal y afecta al sistema reproductivo; incluso encefalopatía y la muerte. En niños, influye en su desarrollo intelectual (Centeno et al., 2005, p. 567; Fuge, 2005, p. 57; Manahan, 2005, pp. 172, 655). En los seres humanos expuestos al plomo, este se encuentra en la sangre, si se satura llega a los tejidos blandos especialmente al cerebro; la toxicidad se relaciona con la concentración en los tejidos blandos y no a la presencia en la sangre o huesos (Sánchez, 2008, p. 97).

1.2.3.4. Hierro (Fe)

Según Yip y Dallman (1996), el Fe es esencial con una dosis diaria recomendada de 10 mg/día para niños y hombres adultos, y 25 mg/día para las mujeres. En el cuerpo humano, la absorción de hierro la regula las células mucosales del intestino delgado y el transporte hacia los tejidos lo realiza la proteína de transporte transferrín (pp. 279, 286).

Los compuestos que tienen hierro cumplen funciones metabólicas y enzimáticas así como de almacenaje y transporte, el papel más conocido del hierro es la conformación del grupo hemo de los glóbulos rojos de la sangre que transportan el oxígeno hacia las células y cuya deficiencia se manifiesta con anemia (Yip y Dallman, 1996, pp. 277, 280, 284).

El cuerpo tolera altas concentraciones de Fe, pero el exceso puede causar envenenamiento que se manifiesta por vómito y diarrea sangrante. La dosis letal es alta, de 200 a 250 mg/kg. Existe relación entre elevados niveles de hierro y el riesgo de promover la carcinogénesis (mayor velocidad de crecimiento de los tumores); también se reporta una asociación entre el nivel de hierro y el riesgo de sufrir enfermedades coronarias (Yip y Dallman, 1996, pp. 287, 288).

1.2.3.5. Zinc (Zn)

El zinc es un elemento traza esencial con importantes funciones en el cuerpo humano. La dosis diaria recomendada va desde 5 mg/día para infantes hasta 15 mg/día para hombres y 12 mg/día para mujeres; una vez ingerido el Zn se absorbe a través del intestino delgado (Cousins, 1996, pp. 294, 300; Nordberg y Cherian, 2005, p. 198).

Cousins (1996) indica la importancia del zinc en la actividad del sistema nervioso central, en el desarrollo y mantenimiento del sistema inmune, control de la transcripción genética y en la proliferación y diferenciación celular; pero un exceso en la ingesta de zinc (mayor a 300 mg/día) puede causar intoxicación que se manifiesta por malestares gástricos, desmayo y náuseas, además entre otros efectos crónicos se tiene la disminución en la función inmune y del colesterol HDL (pp. 293, 301). El Zn también tiene capacidad de bioconcentración en el cuerpo humano (Sánchez, 2008, p. 97).

1.2.3.6. Cobre (Cu)

El cobre es un elemento traza esencial que se absorbe fácilmente a lo largo del tracto gastrointestinal y se distribuye en todos los órganos del cuerpo humano, se concentra en mayor cantidad en los riñones, seguido por el hígado y el cerebro; forma parte de muchas proteínas con actividad enzimática y no enzimática, cuyas funciones van desde el transporte de electrones en las mitocondrias hasta la formación de neurotransmisores (Linder, 1996, pp. 307, 311-312). Nordberg y Cherian (2005) estiman que la ingesta de cobre es de 1 a 2 mg/día en adultos y de 0,6 a 0,8 mg/día para niños hasta 2 años de edad (p. 188).

El cobre es un metal que no se acumula; se considera relativamente no tóxico para la mayoría de los mamíferos, incluido el ser humano, sin embargo en

exceso puede manifestar toxicidad con evidencia de cirrosis hepática y daño del tracto digestivo (Combs, 2005, p. 166; Linder, 1996, pp. 309, 316).

1.2.3.7. Cromo (Cr)

Los estados de oxidación más comunes de este elemento son Cr III y Cr VI; el cromo trivalente es la forma más estable en los sistemas biológicos, se considera esencial y no tóxico, con una dosis recomendada de 50 a 200 µg/día. Influye en la acción de la insulina sobre la glucosa, tiene efectos en el crecimiento, en la respuesta inmune y el metabolismo de los lípidos; se requiere altas concentraciones de Cr III para poder hablar de toxicidad debido a que su absorción intestinal es muy baja, no más del 2 % (Combs, 2005, p. 167; Lindh, 2005, pp. 130, 131; Riser-Roberts, 1992, p. A-119; Stoecker, 1996, pp. 345-348).

El cromo hexavalente es tóxico y no esencial; entre los síntomas de intoxicación por cromo se tienen: dermatitis alérgica, lesiones de piel y mucosa nasal, irritación del conducto gastrointestinal y también se relaciona con el incremento en el cáncer de pulmón; pues sus compuestos se relacionan con la actividad carcinogénica (Lindh, 2005; p. 131; Sánchez, 2008, p. 97; Stoecker, 1996, p. 348).

1.2.3.8. Níquel (Ni)

El Ni participa en la estructura de algunas enzimas, las cuales se involucran en varios procesos metabólicos especialmente de microorganismos anaerobios. En humanos no se reporta una función biológica definida, pero el níquel se considera un elemento traza esencial con un requerimiento sugerido de 25 a 35 µg/día. Ningún tejido humano acumula de forma significativa el níquel; La homeóstasis regula las sales de este elemento en el organismo, por lo que no

presenta una toxicidad inherente, el único efecto manifiesto de su toxicidad es la irritación gastrointestinal. (Lindh, 2005, p. 129; Nielsen, 1996, pp. 360-362).

Lindh (2005) afirma que los compuestos de níquel son carcinógenos en humanos pues atacan la cromatina lo que influye en el apareamiento de cáncer (p. 130).

1.2.3.9. Vanadio (V)

Es un elemento relativamente tóxico, veneno neurotóxico y hemorrágico que puede causar daño a las nefronas (riñón), al hígado y probablemente a los glóbulos blancos; sin embargo, una ingesta de 10 µg/día podrían satisfacer cualquier posible requerimiento (Nielsen, 1996, p. 369). APHA et al. (2005) afirma que una concentración entre 20 y 150 µg/L en el agua potable puede ser beneficioso en la prevención de enfermedades del corazón, aunque también señala que el polvo de pentóxido de vanadio causa daño en los sistemas gastrointestinal y respiratorio (p. 3:104).

Lindh (2005) indica que el contenido de V en el cuerpo es generalmente bajo y sus roles fisiológicos no están determinados, pero las funciones del vanadio se relacionan con los sistemas de defensa y ciertos compuestos pueden ayudar al tratamiento de diabetes por su capacidad de imitar a la insulina (pp. 126-127).

1.2.3.10. Bario (Ba)

El Ba se encuentra presente en alta concentración en el lodo de perforación de pozos de petróleo en forma de sulfato también llamado baritina, este compuesto puede sufrir arrastre por el agua de formación durante el proceso de extracción de crudo (Cabrera, 2008, pp. 9, 22).

El Ba es tóxico y no se considera esencial en ningún proceso, se acumula en los riñones y también tiene capacidad de alterar el tejido óseo y causar hipertensión arterial; el envenenamiento por Ba afecta a los músculos y produce problemas cardíacos y vasculares (Gualpa y Torres, 2001, p. 47).

1.3. METODOLOGÍA DE MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS EMPLEADA EN LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS

La determinación de elementos traza entre los cuales están los metales pesados es de enorme importancia, ya que incluso mínimas concentraciones en matrices orgánicas e inorgánicas de un ambiente pueden tener una influencia importante en las funciones de los seres vivos debido a que algunos metales son esenciales y otros pueden causar afecciones a los organismos en función de su concentración (APHA et al., 2005, p. 3:1; Michalke y Caroli; 2005, p. 609).

En el presente estudio se utilizará Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) para determinar la concentración de metales pesados presentes en las muestras de agua, peces y sedimentos, porque este método es el que más se usa y recomienda en la determinación de elementos metálicos en muestras ambientales (Manahan, 2005, p. 685; Vutchkov et al., 2005, p. 711).

Para utilizar AAS, la muestra debe estar en forma líquida, esto con frecuencia obliga a un pretratamiento químico de la matriz original para obtener el analito metálico en solución; la selección del pretratamiento depende de la naturaleza de la muestra (Manahan, 2005, p. 702). En el presente caso las muestras son de agua, de tejidos orgánicos y sedimentos, las cuales siguen procesos diferentes tanto en el muestreo como en la preparación de las mismas.

1.3.1. METODOLOGÍA DE MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS ABIÓTICAS

El resultado de las determinaciones analíticas solo puede ser tan bueno como la muestra en la cual se realiza. El objetivo del muestreo es coleccionar una cantidad suficiente de material que caracterice el cuerpo bajo estudio, que cumpla los objetivos propuestos y que se pueda transportar (APHA et al., 2005, p. 1:27; USGS, 2005a, p. 9).

Entre los componentes del medio abiótico se tienen el suelo, el agua, las rocas y la atmósfera (Audesirk, et al., 2003, p. 793); para el presente estudio se consideraron al agua y los sedimentos como indicadores de la calidad ambiental del medio abiótico con relación a la concentración de metales pesados.

Las muestras deben ser representativas del cuerpo de agua donde se recolectan, se debe reducir el riesgo de contaminación mediante una limpieza adecuada de los equipos de muestreo y recipientes así como el manejo cuidadoso durante la toma de muestras y la realización de los análisis para lo cual se deben seguir procedimientos que reduzcan el riesgo de contaminación y permitan cumplir los objetivos del estudio (APHA et al., 2005, pp. 1:27-29; USGS, 2005a, p. 10).

1.3.2. METODOLOGÍA DE MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE AGUA

La metodología de muestreo y preparación de muestras de agua se resume a continuación y se divide en las labores de campo y las actividades de laboratorio hasta obtener las muestras listas para la determinación analítica.

1.3.2.1. Actividades de campo

Un proceso de muestreo inicia antes de las salidas de campo con actividades previas a la recolección de muestras como la planificación del muestreo; seguido de las actividades que se realizan en el campo como la recolección de las muestras.

La planificación del muestreo Incluye la capacitación del personal, determinación de las limitaciones del equipo, definición de los sitios de muestreo, evaluación de facilidades, posibles fuentes de contaminación, protocolos, cantidad de muestra y demás aspectos para reducir el riesgo de inconvenientes que puedan repercutir en la posterior preparación y análisis de las muestras (USGS, 2005a, pp. 3, 17).

Antes de determinar los sitios de muestreo se debe entender el propósito del muestreo, revisar el plan inicial, realizar viajes de reconocimiento, entrenar al personal y coordinar con el laboratorio los requerimientos relativos a la recolección de datos. El sitio debe cumplir con las facilidades para la toma de muestras, reducir el riesgo de contaminaciones y ser representativo del cuerpo bajo estudio (NJDEP, 2005, p. 1:7; USGS, 2005a, pp. 11, 18-19; USGS, 2006, pp. 30-31).

En cuanto al material del equipo USGS (2003) recomienda usar frascos incoloros o blancos de PE, PVC y PP para recolectar muestras de agua en el análisis de elementos inorgánicos; se debe usar guantes para reducir el riesgo de contaminación y agua deionizada como solución de lavado final (pp. 15, 17, 20). En lo relativo al uso de reactivos, USEPA (2007a) indica que estos dependen del objetivo del estudio y que deben ser de la pureza necesaria para prevenir la contaminación de la muestra (pp. 13, 15); estos lineamientos coinciden con las recomendaciones que se dan en APHA et al. (2005) para el muestreo de agua para análisis de metales (pp. 2-3).

Los requerimientos y recomendaciones para la limpieza del equipo incluyen el tipo de soluciones de lavado y el material del equipo para garantizar que este no se convierta en una potencial fuente de sustancias que alteren la concentración del analito de interés o afecten químicamente a la muestra (NJDP, 2005, pp. 2:7-8; USGS, 2004a, p. 11). En el análisis de metales pesados, se usarán materiales plásticos, previamente lavados sin usar ácido alguno en las partes metálicas, y enjuagados con agua deionizada. Los recipientes de recolección de muestras para analitos inorgánicos, deben ser de polietileno con un lavado previo con ácido; antes de salir al campo se los debe enjuagar y llenar con agua deionizada hasta la mitad (APHA et al., 2005, p. 3:2; USGS, 2004a, pp. 13, 20, 36; USGS, 2006, pp. 43, 52; USEPA, 2007a, p. 7).

Los protocolos dan estrategias de muestreo, técnicas, requerimientos y recomendaciones para la toma representativa de muestras de agua; La forma en que se toma una muestra es función de las características del sitio, las limitaciones en el equipo de muestreo y los objetivos de estudio (USGS, 2006, pp. 12, 14, 25).

En términos generales las recomendaciones dadas para la toma de muestra son:

- Colocarse guantes desechables que no liberen polvo alguno (USGS, 2006, p. 21; USGS, 2004b, p. 21).
- Medir y registrar los datos de campo como conductividad, pH, temperatura y potencial redox (NJDEP; 2005, p. 6:59; USGS, 2006, pp. 44, 53, 59).
- Llenar parcialmente y enjuagar los frascos con el agua a muestrear, evitar el ingreso de arena (USGS, 2006, p. 36, USGS, 2004b, pp. 21, 108).
- Agitar y luego vaciar el agua de enjuague del frasco de muestreo (USGS, 2006, p. 36; USGS, 2004b, p. 21).
- En base al tamaño del cuerpo de agua, tomar el número suficiente de submuestras para que representen toda la sección transversal del río; si es necesario reducir al mínimo número de muestras, se puede tomar una única muestra en el centro del flujo de la corriente si la sección transversal muestra una apariencia uniforme (NJDEP; 2005, p. 6:64; USGS, 2006, p. 58).
- No causar remoción de los sedimentos del cuerpo de agua (NJDEP, 2005, p. 6:38; USGS, 2006, p. 101).
- Tomar el volumen necesario para cubrir los requerimientos de análisis. USEPA (2007a) propone 600 mL (p. 8); mientras USGS (2004b) sugiere de 125 a 1000 mL (p. 17). En el presente estudio se tomarán muestras de 125 mL.

Las acciones relativas al proceso de preparación y preservación de muestras se deben realizar inmediatamente después de la toma de muestra en una instalación adecuada que reduzca el riesgo de contaminación de agua desde la recolección y durante el transporte y arribo hacia el laboratorio de análisis (APHA et al., 2005, pp. 1:34, 3:2; USEPA, 2007a, pp. 5, 8; USGS, 2004b, p. 13). Antes de transportar las muestras, estas se empaquetan de manera que los envases se encuentren bien cerrados y no se produzcan pérdidas de líquido; durante el transporte se debe conservar las muestras a 4 °C o menos sin congelar, para lo cual se debe usar suficiente hielo de agua de acuerdo al tiempo de viaje. Es recomendable el uso de cajas térmicas de 1 a 5 galones de capacidad sin fugas ni roturas (USGS, 2004b, pp. 98-99).

1.3.2.2. Actividades de laboratorio

Las actividades que se realizan a nivel de laboratorio antes de la determinación de analitos inorgánicos básicamente son el filtrado y la acidificación, estas labores se pueden realizar en campo antes del transporte al laboratorio de análisis cuando la distancia de transporte es muy grande.

Una vez que se recolecta la muestra se debe añadir ácido nítrico para garantizar pH menor a dos, esta acción permite preservar la estabilidad de los analitos inorgánicos. En caso de que se necesite filtrar las muestras, se usan filtros de 0,2 μm a 0,45 μm antes de añadir el ácido nítrico (APHA et al., 2005, pp. 1:34, 3:2; USEPA, 2007a, p. 8; USGS ,2004b, pp. 17, 108, 110). Luego de este procedimiento las muestras se encuentran listas para la lectura mediante el método que se seleccione.

1.3.3. METODOLOGÍA DE MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE SEDIMENTOS

El sedimento de los cuerpos de agua o material de fondo constituye un medio heterogéneo (composición física, química y biológica variable) formado por materia orgánica (organismos vivos o en descomposición) e inorgánica que alcanzan los sistemas acuáticos por transporte en el viento, hielo o agua. La porción de sedimentos que se recolecta debe constituir una muestra representativa de la concentración y distribución homogénea de los analitos de interés en el sitio de estudio (NJDEP, 2005, p. 6:67; USGS, 2005b, p. 7).

No se puede generalizar un patrón de muestreo de sedimentos, pues el programa de muestreo depende de las características de cada cuerpo de agua y de los objetivos del estudio (USGS, 2005b, p. 11). Existen varios manuales de procedimientos, entre ellos tenemos NJDEP (2005) y Ohio-EPA (2009) que de alguna manera se basan en los lineamientos dados por USGS y USEPA. La metodología de muestreo y preparación de muestras de sedimentos se resume a

continuación y se divide en las labores de campo y las actividades que se realizan en el laboratorio hasta obtener las muestras listas para la determinación analítica.

1.3.3.1. Actividades de Campo

La Planificación del muestreo comienza con el conocimiento de los objetivos del estudio. La calidad de los datos que se colectan depende del conocimiento que tengan los involucrados en la selección de los sitios, equipos y métodos para la recolección y procesamiento de las muestras de tal manera que se alcancen los objetivos de la investigación (NJDEP, 2005, pp. 1:3-10, 6:9; USGS, 2005b, p. 9).

Antes de cada viaje de campo se debe determinar el cronograma, seleccionar y disponer de un protocolo para la recolección de datos, desarrollar y usar un listado de las actividades, equipos y suministros para asegurar que las actividades de campo se lleven a cabo sin inconvenientes; y crear una carpeta de campo y revisarla antes de comenzar el trabajo.

Antes de seleccionar los sitios de muestreo y los equipos, se debe revisar el plan de trabajo, realizar viajes de reconocimiento para determinar las condiciones de las operaciones del muestreo y las posibles entradas de contaminantes; revisar la información preexistente del área de estudio; entrenar al personal en los procedimientos especiales y los de rutina; y por último revisar el equipo de muestreo para verificar y probar su funcionamiento así como el potencial riesgo de contaminación

Al realizar la selección de un sitio se debe revisar la información existente sobre el uso del suelo, la fuente y tipo de alguna contaminación previa. Luego de definir el sitio se debe tener en cuenta la seguridad del personal, el tipo de equipo y la metodología de muestreo que se necesita implementar; y usar un sistema de posicionamiento global para determinar la ubicación exacta (USGS, 2005b, p. 11). Se debe evitar la cercanía del sitio de muestreo a construcciones como puentes, carreteras y malecones; los sitios cercanos a una etapa de descarga de agua son

útiles para la interpretación de datos; también tomar en cuenta si la corriente bajo estudio es temporal o permanente y las características físicas, químicas y biológicas del material de fondo. (USGS, 2005b, p. 12)

Al seleccionar el equipo de muestreo se debe escoger el que dará los mejores resultados; y familiarizarse con la operación de los equipos antes de iniciar el trabajo de campo. Se debe considerar la seguridad física del personal, el acceso al sitio de muestreo, las características físicas del cuerpo de agua y del material de fondo; las limitaciones del equipo (portabilidad, capacidad de penetración, retención de finos, etc.), tamaño y peso de la muestra y el material del equipo para evitar alterar la concentración del analito. (USGS, 2005b, pp. 17-18).

USGS (2005b), aconseja preparar una lista de chequeo para evitar el olvido de los equipos, suministros y de los reactivos químicos; además, limpiar y probar los equipos antes de cada viaje (p. 47). La muestra debe representar las características físicas, químicas y biológicas del sedimento de fondo; una muestra simple se puede considerar representativa en función de la ubicación de puntos de muestreo en un mismo sitio, de la homogeneidad del cuerpo de agua y el método usado para seleccionar los sitios de muestreo, así como de la cantidad de muestras individuales y la técnica empleada para colectarlas (NJDEP, 2005, pp. 6:59-60; USGS, 2005b, p. 25):

Al momento de tomar la muestra considerar (NJDEP, 2005, p. 6:69; USGS, 2005b, pp. 29-30):

- Ubicar el equipo sin remover el material de fondo; si es necesario caminar dentro del agua, hacerlo en sentido opuesto a la corriente.
- Realizar las medidas de campo para determinar las características físicas, químicas y biológicas del agua.
- Colectar las muestras de acuerdo al método y equipo que mejor se adapte y que permita cumplir los objetivos del estudio
- Transferir la cantidad requerida de muestra a un contenedor apropiado
- Utilizar guantes desechables sin polvo, para evitar el contacto con fuentes de contaminación (USGS, 2005b, p. 36).

Luego de la recolección de muestras se debe etiquetar apropiadamente (identificación del sitio, fecha, hora de recolección y código de la muestra) los envases y los cartones o cajas térmicas que llevan las muestras; inspeccionar y asegurar los contenedores para evitar roturas durante el viaje, pérdida de muestra o contaminación; Anotar si las muestras contienen químicos peligrosos y empacar las muestras con suficiente hielo para mantener los sedimentos de fondo a 4 °C durante el transporte y almacenaje (USGS, 2005b, pp. 31, 35, 42, 44).

1.3.3.2. Actividades de Laboratorio

Se refiere al procesamiento de muestras que abarca la formación de muestras compuestas, submuestreo, tamizado, separación de fases, acondicionamiento y preservación (USGS, 2005b, p. 35).

El procesamiento de muestras debe realizarse en un ambiente limpio, se debe usar guantes desechables sin talco y evitar el contacto de las manos con superficies metálicas; los reactivos que se empleen deben ser de la pureza necesaria según los objetivos del estudio; al trabajar con analitos inorgánicos se recomienda usar equipo de material inerte que no contamine ni absorba los analitos de interés, los utensilios y recipientes pueden ser de material no metálico como teflón u otro plástico blanco o claro, todo este material se debe descontaminar (USEPA, 2007a, pp. 13, 14; USGS, 2005b, pp. 23, 35, 36).

En el presente estudio la preparación de muestras de sedimentos se realizaron en base a los lineamientos dados por USGS (2005b) y al método 3051A que recomienda USEPA (2007a) para la digestión (p. 25).

El método 3051A indica que si un exceso de humedad no permite homogenizar la muestra, hay que secarla a 60 °C o menos y de ser necesario, se la tritura, tamiza y mezcla para obtener una muestra homogénea que posteriormente se digiere con una combinación de ácidos, mediante el uso de digestores de teflón y bajo un programa de calentamiento en microondas (USEPA, 2007b, pp. 14-

15). Al término del programa de calentamiento, dejar enfriar los digestores ,verificar que no haya pérdida de material y proceder a trasvasar a un recipiente sometido al proceso de limpieza, si existen partículas que puedan interferir con el instrumento de análisis, se puede centrifugar, sedimentar o filtrar la muestra digestada (USEPA, 2007b, p. 16).

1.3.4. METODOLOGÍA DE MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS BIÓTICAS

Audesirk, et al., (2003) define como componente biótico de un ecosistema a todas las formas de vida, es decir a todos los organismos que habitan en una zona específica (p. 793).

Para el presente estudio se consideraron a los peces como indicadores de la calidad ambiental del medio biótico con relación a la concentración de metales pesados, debido a que estos organismos son los más comunes en los cuerpos de agua, constituyen el componente clave en muchas cadenas alimenticias y ejercen influencia en las propiedades de su hábitat y sobre los demás organismos con los que cohabitan (APHA et al., 2005, p. 10:78).

APHA et al. (2005) da una rápida descripción del muestreo y preservación de muestras de peces (pp. 10:79-89); mientras que USEPA (2000a) desarrolla más esta teoría y la separa en los procedimientos que se llevan a cabo en el campo y aquellos que se desarrollan a nivel de laboratorio (p. 17).

1.3.5. METODOLOGÍA DE MUESTREO Y PREPARACIÓN DEMUESTRAS DE PECES EN LA FASE DE CAMPO

Los procedimientos de campo involucran la elaboración del plan de muestreo, la recolección y el manejo de muestras desde la captura de especímenes hasta su arribo al laboratorio de análisis.

1.3.5.1. Planificación del Muestreo

Antes de iniciar un estudio se debe desarrollar el plan de muestreo; de acuerdo a USEPA (2000b), hay siete parámetros que deben especificarse antes de iniciar las actividades de campo (p. 1); estos se resumen a continuación.

Selección del sitio: El sitio de muestreo debe seleccionarse de manera que permita identificar un patrón de bioacumulación desde sitios donde se presume no hay disturbios hasta sitios con evidencia de contaminación significativa. En caso de no poseer suficiente información previa se recomienda tomar aquellos sitios que presentan indicios de altos niveles de contaminación y que podrían representar un riesgo mayor para los consumidores de peces (USEPA, 2000b, pp. 2, 5). Localizar los sitios de captura de peces cerca a los sitios de muestreo de agua y sedimentos, permite correlacionar las concentraciones entre los distintos componentes ambientales (agua, sedimentos y peces) y permite optimizar (USEPA, 2000b, p. 4).

Determinación de las especies de interés: Con la información sobre los sitios de muestreo se debe definir que especies de interés se espera encontrar. USEPA (2000b), recomienda, para sistemas de agua dulce, coleccionar una especie bentónica y una especie depredadora (p. 13).

Selección de los analitos: En el estudio se deben incluir los analitos que se presume su presencia y son un potencial riesgo para la salud humana. Es importante revisar los datos existentes de contaminación en agua, sedimentos y tejidos para tener mayor seguridad de la existencia de los analitos seleccionados (USEPA, 2000b, p 14).

Valores umbrales de los analitos de Interés: El método analítico que se escoja debe tener un límite de detección suficientemente bajo para permitir una cuantificación igual o menor al valor umbral escogido (USEPA, 2000b, pp 14-15).

Cronograma de muestreo: La selección del periodo de muestreo es importante, particularmente cuando los estudios se realizan una sola vez en un período de 2 a 5 años. En agua dulce, el periodo de muestreo ideal va desde el final del verano

hasta inicios del otoño (de agosto a octubre), ya que los peces presentan el mayor contenido de grasa; además los caudales de agua son menores lo que simplifica los procedimientos de captura (Barriga, 2011, pp. 154,156; USEPA, 2000b, p. 15).

Según USEPA (2000b), el periodo de muestreo ideal es el que evita el periodo de desove; las excepciones a los periodos de muestreo se determinan en base a los factores climáticos y que favorezcan las actividades de muestreo en periodos alternativos. Se debe documentar el calendario de muestreo empleado y el criterio para su selección; además, el reporte final debe incluir una evaluación del efecto del periodo de muestreo en los resultados (p. 16).

Tipo de Muestra: El tipo de muestra en estudios de riesgo a los seres humanos depende de los objetivos y el tipo de muestra consumida por la población objetivo; en general se recomienda el uso de muestras compuestas de filetes de pescado o de las porciones comestibles (USEPA, 2000b, p. 16, 26).

Replicación de muestras: Es altamente recomendable, aunque opcional según USEPA (2000b), recolectar un suficiente número de individuos para que permita la preparación independiente de más de una muestra compuesta. En caso de ser posible, se recomienda recolectar una réplica de las muestras compuestas en al menos el 10 % de los sitios de estudio; estas muestras aunque no se usen para análisis permiten el seguimiento del control de calidad (pp. 22, 26).

1.3.5.2. Recolección de Muestras

La recolección de muestras inicia luego del desarrollo y aprobación del plan de muestreo e involucra (USEPA, 2000b, p. 38):

- Equipo de muestreo y su uso
- Preservación de la integridad de la muestra
- Registros de campo
- Etiquetado e identificación de las muestras
- Apuntes de campo

Equipo de muestreo y su uso: APHA et al. (2005) hace una descripción general de los equipos de muestreo (pp. 10:80-85) y USEPA (2000b), los trata más ampliamente y los agrupa en métodos de recolección activa y métodos de recolección pasiva. (p. 38).

Métodos de Recolección Activa: incluyen las unidades de descarga eléctrica, red de arrastre y el típico anzuelo con caña de pesca; requieren mayor esfuerzo, pero se consideran más efectivas que los métodos de recolección pasiva, porque permiten cubrir un mayor número de sitios con la captura de una menor cantidad de individuos (USEPA, 2000b, pp. 38, 43). Estos métodos de recolección son más convenientes para la captura de peces en aguas someras; pero en aguas profundas requieren más personal y equipo de costo superior al que se emplea en la recolección pasiva; estas desventajas se pueden superar mediante la compra de pescado a los pescadores comerciales (USEPA, 2000b, p. 44).

Métodos de recolección pasiva: Entre estos se encuentran las redes de enmalle, redes con carnada, redes de trasmallo, redes de aro, almadrabas y trampas. Estos métodos no son muy útiles en aguas someras por la habilidad de muchas especies para evadir estos sistemas, pero son más efectivos en aguas profundas porque requieren menor esfuerzo que los métodos de recolección activa. Entre las desventajas de los métodos de recolección pasiva se tiene que la cantidad de peces que se captura suele ser mayor a la requerida y los equipos permanecen mucho tiempo en el agua (USEPA, 2000b, pp. 44). Para evitar el daño físico de los peces, USEPA (2000b) recomienda que los equipos de recolección pasiva no deben dejarse por más de 24 horas en el agua y los individuos que muestran alguna herida u otro daño físico se descartan (p. 44).

Preservación de la integridad de la muestra: Las precauciones que se tengan durante la recolección, procesamiento, preservación y transporte de la muestra permite garantizar la precisión en los análisis. La prevención de la pérdida e ingreso de contaminantes desde y hacia los tejidos de los especímenes capturados preserva la integridad de la muestra (USEPA, 2000b, p. 45).

Colocar las muestras en fundas plásticas a prueba de agua evita la contaminación por el hielo derretido. Todo el equipo y utensilios deben lavarse en el laboratorio antes de cada salida al campo; en los sitios de muestreo, el equipo debe enjuagarse con agua ambiental y envolverse en papel aluminio para evitar contaminación. Lo ideal es realizar todo el procesamiento de las muestras en una instalación de limpieza adecuada que reduzca la posibilidad de contaminación (USEPA, 2000b, p. 45).

Registros de campo: La interpretación apropiada de resultados requiere la existencia de la documentación que se obtiene durante la recolección y procesamiento de la muestra. Se recomienda usar marcadores indelebles, formatos preimpresos e instrumentos de escritura a prueba de agua (NJDEP, 2005, p. 10:3; USEPA, 2000b, p. 46).

En los registros de campo se deben incluir: número de proyecto; fecha y hora de muestreo, ubicación del sitio de muestreo (nombre del sitio, latitud/ longitud, nombre del cuerpo de agua, y descripción del sitio); método de recolección; nombre y firma de las personas que participan en la recolección y de la institución; especies recolectadas (nombre común y nombre científico) (APHA et al., 2005, pp. 10:79-80; USEPA, 2000b, pp. 46, 51):

Etiquetado e Identificación de la muestra: La etiqueta de identificación de las muestras debería llenarse con tinta indeleble para cada individuo. La etiqueta debería contener el nombre científico de la especie o un código, longitud (mm), número del espécimen, tipo de muestra (filete, entero u otro), nombre del sitio de muestreo o número de identificación; fecha y hora de muestreo (USEPA, 2000b, 52, 53).

Apuntes de campo: Es recomendable documentar en un cuaderno de campo cualquier información adicional relativa a la recolección de muestras como por ejemplo las condiciones hidrológicas y ambientales, o cualquier problema y actividad inusual (USEPA, 2000b, p. 55).

1.3.5.3. Manejo de la Muestra

USEPA (2000b), señala una serie de actividades relativas al manejo de la muestra, entre las cuales están (pp. 55-64):

- Identificación de las especies
- Inspección inicial y clasificación
- Mediciones de longitud o tamaño
- Determinación del sexo y anormalidades morfológicas
- Embalaje de la muestra
- Preservación de la muestra

Identificación de las especies: Se debe realizar tan pronto como los peces se extraigan del equipo de captura, los que no cumplen con los requerimientos deben regresarse al agua. La identificación debe llevarse a cabo únicamente por personal con suficiente experiencia y conocimiento de la taxonomía de las especies. La correcta identificación es importante, pues nunca se deben combinar diferentes especies en una muestra compuesta (USEPA, 2000b, p. 55).

Inspección inicial y clasificación: Luego de la captura, se debe remover cualquier material extraño mediante enjuague con agua del sitio de muestreo. Posteriormente, para evitar la contaminación, los peces se agrupan y empacan en bandejas limpias de acuerdo a la especie y tamaño; todos los peces deben examinarse cuidadosamente para asegurar la recolección de especímenes sin daño alguno debido al equipo de muestro; aquellos ejemplares con algún tipo de herida o laceración deben descartarse (USEPA, 2000b, p. 56).

Medición de la longitud o tamaño: Se debe medir la longitud total del cuerpo de cada uno de los peces. La longitud corporal máxima es la distancia desde la parte frontal del pez hasta el rayo más largo de la aleta caudal (APHA et al., 2005; pp. 10:89-90; USEPA 2000b, pp. 57-58).

Determinación del sexo y anormalidades morfológicas: La determinación del sexo y las anormalidades morfológicas es opcional (USEPA, 2000b, pp. 60-61).

Embalaje de la muestra: A cada individuo, se lo debe envolver en papel aluminio, pegar la etiqueta de identificación, colocar en el interior de una funda plástica a prueba de agua y sellar, por último colocar una etiqueta en el exterior de la funda con cinta adhesiva; es recomendable que todos los individuos que integran una muestra compuesta se mantengan juntos. Las muestras se deben mantener en hielo, tan pronto como se termine de empacarlas (USEPA, 2000b, pp. 61, 62).

Preservación de la muestra: Si el filete es el tejido a analizarse y el tiempo de llegada al laboratorio es menor a 24 horas se recomienda el hielo de agua, si el tiempo de viaje supera las 24 horas usar hielo seco; las muestras deben llegar al laboratorio tan pronto como sea posible (USEPA, 2000b, pp. 64-65).

1.3.6. METODOLOGÍA DE MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE PECES EN LA FASE DE LABORATORIO

Las actividades que se dan a nivel de laboratorio incluyen la recepción y el procesamiento de las muestras previa a la determinación según el método que se escoja.

1.3.6.1. Recepción de la muestra

USEPA (2000c) recomienda que las muestras de pescado se deben transportar desde el sitio de recolección hasta el laboratorio en contenedores sellados para el posterior procesamiento y análisis; al arribo de los contenedores se debe anotar el tiempo de viaje, revisar que los contenedores hayan llegado sin daños y sellados; al abrir los contenedores, anotar las condiciones generales (fugas, hielo, etc.); los especímenes individuales se deben empaquetar y etiquetar correctamente; finalmente hay que ingresar la información que identifica a las muestras en un registro físico o digital. Las muestras se deben enviar inmediatamente al personal encargado de la disección y deben almacenarse en congelación hasta su posterior procesamiento (pp. 1-3).

1.3.6.2. Procesamiento de la muestra

El polvo, los utensilios, instrumentos, superficies de trabajo y los contenedores pueden constituir potenciales fuentes de contaminación; para evitar la contaminación, el procesamiento de las muestras debe realizarse en el laboratorio bajo condiciones adecuadas de limpieza en áreas libres de contaminantes. Hay que considerar los materiales de los instrumentos, y contenedores para que no constituyan fuentes de contaminación (NJDEP, 2005 p. 2:8; USEPA, 2000c, p. 3).

Según USEPA (2000c), en el procesamiento de se recomienda usar equipo de cuarzo, teflón, cerámica, polipropileno o polietileno y los cuchillos para cortes de tejido deberían ser de hoja de titanio; el material de las superficies de trabajo pueden ser de vidrio o teflón de limpieza apropiada y cubiertas con papel aluminio, Los filetes pueden almacenarse en contenedores de cuarzo, teflón o vidrio de boro silicato (pp. 4-6).

El procesamiento de las muestras hasta obtenerlas listas para el análisis implica (APHA et al., 2005, p. 10:80; AOAC, 2007, p. 39:2; USEPA, 2000c, p. 7):

- **Inspección de muestras:** En el laboratorio, los peces deben inspeccionarse para asegurar que no han sufrido daño alguno; los individuos no adecuados para el análisis, deben descartarse (USEPA, 2000c, p. 9).
- **Pesaje de muestras:** Se determina el peso húmedo de cada pez con balanzas calibradas y de adecuada exactitud y precisión (USEPA, 2000c, p. 9).
- **Edad, sexo y anormalidades morfológicas (opcional):** la determinación de la edad de los peces mediante las escamas, provee un estimado de la duración de la exposición a los contaminantes. Si se necesita determinar el sexo de los peces esto debe hacerse antes de filetearlos. Las anormalidades morfológicas deben evaluarse en el campo o en el laboratorio antes del proceso de fileteado (USEPA, 2000c, pp. 9, 11).
- **Remoción de escamas y de la piel:** Las escamas y/o la piel deben quitarse antes de filetear al pez, esto se realiza sobre una tabla de picar de vidrio o teflón o sobre una superficie cubierta con papel aluminio. Las escamas se remueven con una hoja de cuchillo de acero inoxidable,

cerámica o titanio; entre muestras, se debe enjuagar el equipo con agua deionizada y cambiar el papel aluminio con el fin de controlar la contaminación cruzada (AOAC, 2007, p. 35:1; USEPA, 2000c, pp. 11-12).

- **Fileteado:** Este proceso requiere la supervisión de un biólogo de peces con experiencia. Para evitar la contaminación cruzada durante el fileteado, se recomiendan las superficies de vidrio o teflón; se puede usar superficies cubiertas con papel aluminio, el cual se debe cambiar entre muestras. En muestras congeladas, lo ideal es extraer el músculo mientras aún existen cristales de hielo, por lo que se recomienda descongelar hasta el punto en el que se pueda realizar una incisión en la carne y evitar el descongelamiento total (USEPA, 2000c, pp. 12-14).
- **Molienda y homogenización de muestras:** Los filetes se muelen hasta que tengan una apariencia homogénea. Para el análisis de metales, el tejido molido se homogeniza a mano en una funda de polietileno; estos procesos garantizan la uniformidad en la distribución de contaminantes y facilitan la digestión. (USEPA, 2000c, 14,15; USEPA, 2007a, p. 6)
- **Digestión de muestras:** La determinación de metales pesados por absorción atómica requiere que la muestra se encuentre en estado líquido; la mayoría de muestras orgánicas se digieren fácilmente en mezclas de ácidos nítrico, sulfúrico y perclórico. USEPA, (2007a) da procedimientos de digestión para el análisis de metales específicos o un grupo de analitos (pp. 24,25), de estos, el método USEPA-3052 constituye un procedimiento para digerir muestras orgánicas y abarca 26 analitos (USEPA, 1996a, p. 1) entre los cuales se encuentran los diez metales que son objeto del presente estudio; este método recomienda no usar más de 0,5 g de muestra digerirla con 9 mL de ácido nítrico concentrado; la muestra y el ácido se colocan en recipientes de material polimérico inerte, se cierran y calientan en microondas y al finalizar el programa de calentamiento se deja enfriar, se trasvasa a un recipiente limpio y de ser necesario se filtra, centrifuga o sedimenta; la solución que se obtiene se diluye a un volumen adecuado, y la muestra queda lista para el análisis por el método escogido (USEPA, 1996a, pp. 5, 9).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la realización del proceso experimental se definieron cuatro puntos de muestreo, tres de ellos ubicados en cuerpos de agua con influencia directa de las actividades del CIS (Estación Norte, Estación Sur y Laguna de Petroindustrial) y uno sin influencia directa (Río Itaya). En estos puntos se tomaron muestras de agua, sedimentos y peces. Como resultado del análisis de las muestras se obtuvieron las concentraciones de Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, V, Pb, Zn y Hg.

El tratamiento de datos se agrupó en cuatro partes; mediante el programa *Statgraphics* se realizaron el ANOVA de una vía y la prueba de Rangos múltiples de Duncan, para determinar si existen diferencias significativas tanto entre sitios como entre fechas de muestreo para cada uno de los tres componentes (agua, sedimentos y peces), luego se encontró el factor de correlación lineal de Pearson (r) para determinar si existe correlación alguna entre los parámetros que se determinaron en cada componente (agua, sedimentos y peces); posteriormente, mediante *Excel* se realizó la comparación con valores norma obtenidos de bibliografía y se calcularon índices de polución para cada componente, también mediante *Statgraphics* se realizó un análisis de correlación lineal para cada uno de los diez metales analizados entre los tres componentes (agua, sedimentos y peces) en cada sitio de muestreo.

Previo al ANOVA de una vía en peces, se realizó el análisis multifactorial con la aplicación "*Multifactor ANOVA*" del paquete estadístico *Statgraphics* para obtener los resultados del ANOVA multifactorial y de la prueba de rangos múltiples de Duncan. Esta aplicación también reporta un resumen gráfico del ANOVA multifactorial.

Para el cálculo del índice de calidad del agua (WQI) y del índice de calidad de sedimentos (SQI) se utilizó el procedimiento desarrollado por The Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) y los valores norma que se reportan en el TULAS. Los índices WQI y SQI se obtienen a partir de la medida de

tres parámetros (alcance, frecuencia y amplitud) que al combinarse producen un valor de 0 a 100 y permiten categorizar al agua y sedimento como excelente, bueno, regular o pobre (Khan et al., 2005, p. 2; Marvin, Grapentine y Painter, 2004, pp. 4-5; Panduranga y Hosmani, 2006, p. 6).

El índice de polución por metales (IPM) se calculó a partir del logaritmo de la suma de las razones de las concentraciones de cada metal respecto al valor de referencia. El IPM permite agrupar a los peces en dos categorías, “contaminado” y “no contaminado”, según el valor sea mayor o menor a la unidad. (Teodorovic, Djukic, Maletin, Miljanovic y Jugovac, 2000, p. 59).

2.1. MATERIALES Y EQUIPOS

2.1.1. MATERIALES

- Bandeja de polipropileno
- Cajas térmicas (coolers) Coleman, 50 L
- Etiquetas
- Filtros de celulosa Sartorius, 0,2 μm
- Filtros de PTFE, Gelman, 1 μm
- Filtros de PVDF, Millipore, 0,45 μm
- Frascos de polietileno incoloro de boca ancha de 540 mL
- Frascos de polietileno incoloro de 30, 60 y 125 mL
- Fundas de polietileno incoloro de 13 cm x 10,5 cm y 46 cm x 30,5 cm
- Fundas Ziplock de polietileno incoloro de 25,5 cm x 35,5 cm con cierre
- Guantes quirúrgicos
- Gotero de polietileno
- Hielo
- Papel aluminio
- Regla graduada en milímetros
- Tabla de picar

2.1.2. REACTIVOS

- Agua deionizada
- Ácido clorhídrico 30 %, grado Trace Select ® for Trace Analysis, Fluka
- Ácido Nítrico 67-70 %, grado Trace Metals, Fisher
- Solución de lavado 1: acetona grado analítico
- Solución de lavado 2: ácido nítrico 0,1 M
- Solución de lavado 3: ácido nítrico 6,5 %

2.1.3. EQUIPOS

- Atarraya de 2,50 m de diámetro y 2,5 cm de tamaño de malla
- Balanza analítica AG204/1113392183/0,1mg.
- Balanza analítica Citizen, 220 g, 0,0001 g
- Balanza analítica Sartorius/ 0,1 g
- Barreno de 5 cm de diámetro y 189 cm de longitud.
- Bomba de vacío BOECO, modelo R-300
- Caña para pescar y anzuelos de 2 cm
- Desecador de vidrio
- Digestores de Teflón de 140 mL
- Equipo de disección de acero quirúrgico Medisurgical
- Espectrómetro AAS, Perkin-Elmer, modelo AA200
- Espectrómetro AAS, Perkin-Elmer, modelo AA300
- Estufa MEMMERT
- GPS Etrex
- Horno microondas Panasonic
- Liofilizador Stokes, 1800 g, modelo Stokes 902-001-8
- Matraces de 25 mL tipo A
- Medidor de pH/ORP/ temperatura, HANNA, HI98121
- Medidor de pH/conductividad/ temperatura, HANNA, HI98129
- Micropipeta (100-1000 µL)

- Mortero y pistilo de porcelana
- Red de arrastre de 2,5 cm de tamaño de malla
- Redes de trasmallo de 30 m de largo por 1,5 m de ancho y 2 cm de tamaño de malla

2.2. RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DE PECES, AGUA Y SEDIMENTOS

En la fase de campo las actividades iniciales son similares tanto para el muestreo de matrices abióticas como de matrices bióticas por lo que se las realizó antes de proceder con la toma de muestras de agua, sedimentos y peces; todas las labores que se realizaron en la fase de campo se reportan a continuación.

2.2.1. PLANIFICACIÓN DEL MUESTREO

Dentro de la planificación del muestreo se consideraron tres salidas de campo hacia el cantón Shushufindi en la provincia de Sucumbíos, se escogió este lugar debido a que presenta una intensa actividad petrolera; Bustamante y Jarrín (2005) indican que este sitio forma parte de un área petrolera que agrupa al 80 % de los pozos del país (p. 22).

Para escoger los sitios de muestreo se consideró la influencia de las actividades desarrolladas por el Complejo Industrial Shushufindi (CIS) sobre los cuerpos de agua que se encuentran en la zona de estudio; las fechas de muestreo se establecieron en base de las condiciones climatológicas para abarcar la temporada de lluvias y la temporada de transición antes del verano.

2.2.2. DETERMINACIÓN DE LOS SITIOS DE MUESTREO

La determinación de los puntos de muestreo se realizó durante la primera salida

del 6 al 8 de mayo de 2009. Se hizo una evaluación de los sitios que reciben influencia de las actividades realizadas por el Complejo Industrial Shushufindi; inicialmente se consideraron los cinco sitios que se indican a continuación:

- Estación Norte
- Estación Sur
- Laguna de Petroindustrial
- Río Itaya
- El Camal

Se definieron los cuerpos de agua de los cuatro primeros sitios como puntos de muestreo, ya que sobre ellos, se considera a la actividad petrolera como la única fuente de contaminación; mientras que el sitio conocido como “El Camal” se descartó debido a que en este punto, la mayor contaminación está relacionada al faenamiento de animales. Una vez definidos los sitios se procedió a tomar las coordenadas mediante uso de un GPS (*Etrex*).

2.2.3. FECHAS DE MUESTREO

La primera salida se realizó del 6 al 8 de mayo, este mes coincide con la época de mayores precipitaciones; la segunda salida se realizó del 22 al 23 de julio de 2009 ya que este mes se relaciona con el fin de la temporada invernal y el inicio de la época de transición invierno-verano; finalmente la tercera salida se llevó a cabo el 28 de octubre de 2009, pues en este mes termina la época de transición antes del verano.

2.2.4. DETERMINACIONES “IN SITU” DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE LOS CUERPOS DE AGUA

Previa a la recolección de muestras se realizaron las mediciones de los siguientes parámetros físico-químicos: pH, conductividad, temperatura y potencial redox (ORP).



Figura 2.1. Determinación de los parámetros físico químicos

Las lecturas se realizaron directamente sobre el cuerpo de agua en la Laguna de Petroindustrial como se puede ver en la Figura 2.1, mientras que en los cuerpos de agua móviles se utilizó un vaso de polipropileno, se lo enjuagó tres veces con el agua de la corriente, se llenó y se procedió a determinar los parámetros físico-químicos. Para las determinaciones de pH, y ORP se utilizó el equipo “waterproof” (*HANNA*), modelo HI98121 y para las determinaciones de temperatura y conductividad se empleó el equipo “waterproof” (*HANNA*), modelo HI98129.

2.2.5. RECOLECCIÓN DE MUESTRAS ABIÓTICAS

Para el presente estudio se tomaron muestras de sedimento y agua, porque constituyen elementos representativos del medio abiótico de un ecosistema acuático.

2.2.5.1. Recolección de muestras de agua

Las muestras de aguas se recolectaron en base a los lineamientos dados por USGS (2006) y USGS (2004b).

Los frascos de polietileno de 125 mL para la recolección de muestras fueron previamente lavados y llenados con agua deionizada hasta la mitad del volumen. Al momento de tomar la muestra se desechó el agua deionizada y se procedió a enjuagar tres veces con el agua de la corriente a muestrear; posteriormente se llenó el frasco, se cerró y etiquetó. Se tomaron cuatro muestras en cada sitio, se introdujeron en fundas de polietileno y se transportaron en cajas térmicas (*Coleman*) con hielo hasta el punto instalado en Shushufindi para procesarlas antes de enviarlas a las instalaciones de la Escuela Politécnica Nacional (EPN) en Quito. La Figura 2.2. muestra el manejo dado a las muestras de agua.



Figura 2.2. Manejo de las muestras de agua

2.2.5.2. Recolección de muestras de sedimentos

La recolección de muestras de sedimentos, se realizó mediante el uso de un barreno de 5 cm de diámetro y 189 cm de longitud como se muestra en la Figura 2.3. Las muestras de sedimento obtenidas se depositaron en fundas de polietileno (*Ziplock*), se homogenizaron manualmente y se trasvasaron a envases de polietileno transparente de 540 mL de boca ancha. Los frascos con la muestra se etiquetaron y almacenaron en cajas térmicas (*Coleman*) con suficiente hielo para mantener la temperatura a 4 °C y garantizar la preservación durante el transporte.



Figura 2.3. Toma de muestras de sedimentos

Las muestras se transportaron por vía terrestre hasta el laboratorio de Química Orgánica de la Escuela Politécnica Nacional en Quito para su tratamiento posterior.

2.2.6. RECOLECCIÓN DE MUESTRAS BIÓTICAS

Para el presente estudio se eligieron a los peces como representantes del componente biótico de un ecosistema por cuanto constituyen especies indicadoras de la calidad del ambiente acuático. El proceso de recolección de muestras se indica a continuación.

2.2.6.1. Recolección de muestras de peces

Se emplearon los siguientes métodos de recolección para la captura de peces: pesca con atarraya, pesca con red de trasmallo, pesca con anzuelo y pesca con red de arrastre. Estas dos últimas se muestran en la Figura 2.4.



Figura 2.4. Captura de peces

Los especímenes capturados se colectaron con el agua del sitio de muestreo en fundas de polietileno de 46 cm x 30,5 cm y se colocaron en hielo dentro de cajas térmicas (*Coleman*); también se realizó la identificación taxonomica de los peces y se midió su longitud; La identificación taxonómica de los peces se realizó con la colaboración del Dr. Ramiro Barriga, Biólogo investigador del Departamento de Ciencias Biológicas de La Escuela Politécnica Nacional. El almacenamiento y la determinación de la longitud de los peces se muestran en la Figura 2.5.



Figura 2.5. Almacenamiento y determinación de la longitud de los peces

Para el embalaje, cada pescado se envolvió en papel aluminio, se colocó en una bolsa de polietileno transparente y se etiquetó (número de muestra, el sitio y la fecha de muestreo). Las muestras de pescado empaquetadas se colocaron en cajas térmicas con hielo de agua, las mismas que se sellaron y enviaron a la EPN para el procesamiento posterior.

2.3. PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES EN LAS MUESTRAS DE AGUA

En esta parte se reportan las actividades que se realizaron con las muestras de agua en la fase de laboratorio.

2.3.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE AGUA

La preparación de las muestras de agua se realizó en base a los lineamientos dados por USGS (2005). De las cuatro muestras tomadas en cada sitio, dos se acidificaron directamente mediante la adición de HNO_3 (Fisher) grado "trace metals" mediante un gotero plástico. Las dos muestras restantes se filtraron con la bomba de vacío (BOECO) R-300 y con filtros de celulosa (Sartorius) de $0,2 \mu\text{m}$ antes de ser acidificadas con la adición de HNO_3 (Fisher) grado "trace metals"; posteriormente todos los frascos con las muestras se colocaron dentro de fundas plásticas de polietileno (Ziplock), las cuales se sellaron y se colocaron dentro de cajas térmicas (Coleman) con hielo.

Las muestras se transportaron hacia las instalaciones de la Escuela Politécnica Nacional (EPN) en Quito para la determinación de metales pesados. El proceso de acidificación y el equipo de filtrado se muestra en la Figura 2.6.



Figura 2.6. Acidificación y equipo de filtrado para las muestras de agua

2.3.2. DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN MUESTRAS DE AGUA

Las muestras de agua acidificadas se enviaron al Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la EPN donde fueron analizados mediante espectroscopía de absorción atómica.

Los elementos Fe, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn se determinaron mediante espectroscopía de absorción atómica de llama mediante el Espectrómetro (Perkin-Elmer) AA200 y los restantes (Ba, Hg, Pb y V) mediante el Espectrómetro (Perkin-Elmer) AA300, según las características indicadas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Características de la determinación de metales pesados en muestras de agua

ELEMENTO	GAS PORTADOR	MÉTODO	EQUIPO
Ba	Oxido nitroso-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA300</i>
Cd	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA200</i>
Cr	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA200</i>
Cu	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA200</i>
Fe	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA200</i>
Hg	Boro hidruro de sodio	Vapor frío-generación de hidruros	<i>Perkin-Elmer: AA300</i>
Ni	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA200</i>
Pb	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA300</i>
V	Oxido nitroso-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA300</i>
Zn	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA200</i>

2.4. PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES EN LAS MUESTRAS DE SEDIMENTOS

Las operaciones que se realizaron durante el proceso de preparación de muestras para la determinación de metales pesados en los sedimentos corresponden a las actividades de laboratorio que se resumen en el esquema mostrado en la Figura 2.7.



Figura 2.7. Esquema de la preparación de muestras y determinación de metales en sedimentos

2.4.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE SEDIMENTOS ANTES DE LA DIGESTIÓN ÁCIDA

Las muestras de sedimentos, presentaron altos niveles de humedad por lo que fue necesario realizar un proceso de secado y molienda según recomienda USEPA (2007a) para la determinación de analitos inorgánicos (p. 6) y los métodos 3050B (USEPA; 1996b, p. 3) y 3051A (USEPA, 2007b, p. 14) en la preparación de muestras de sedimentos para la digestión acida.

2.4.1.1. Secado ambiental

Para el proceso de secado, se extrajeron las muestras de los frascos y se extendieron sobre láminas de polietileno como se muestra en la Figura 2.8; los sedimentos se mantuvieron a condiciones ambientales (temperatura de 15 - 17 °C, y humedad relativa del 70 %) durante 96 horas. Cada muestra seca se guardó en una funda de polietileno para evitar un posterior cambio de humedad; las

fundas se etiquetaron y guardaron en doble funda Ziplock, finalmente se colocaron en un desecador y se llevaron al proceso de molienda.



Figura 2.8. Secado de sedimentos

2.4.1.2. Molienda y almacenamiento

Las muestras secas se molieron en un mortero con un pistilo de porcelana según indica el instructivo I5.6-16-01(DECAB, 2007a, p. 6) hasta disgregar por completo los terrones que se formaron durante el proceso de secado. El proceso de molienda se muestra en la Figura 2.9.



Figura 2.9. Molienda de sedimentos hasta apariencia uniforme

Las muestras molidas se homogenizaron, se guardaron en doble funda de polietileno para evitar un posterior cambio de humedad y se etiquetaron. Las muestras etiquetadas se introdujeron en doble funda Ziplock, se cerraron y guardaron en un desecador.

2.4.1.3. Determinación de la humedad restante

Para determinar la humedad restante del secado ambiental se tararon cajas petri de vidrio (base y tapa) sometiéndolas a 130 °C durante una hora en la estufa (*MEMMERT*); se enfriaron dentro de un desecador de vidrio y se pesaron. Se añadió 2 gramos de la muestra molida a la caja Petri y se registró el peso total; se colocaron en la estufa a 130 °C durante una hora; las cajas se mantuvieron destapadas dentro de la estufa.

Se extrajeron las cajas petri y se colocaron en el desecador durante una hora para que se enfríen; finalmente se pesaron y por diferencia de pesos se obtuvo la humedad de las muestras de sedimentos.

2.4.2. DIGESTIÓN ÁCIDA

Las muestras secas se sometieron a digestión ácida con ácido nítrico (*Fisher*) grado “trace metals” y ácido clorhídrico (*Fluka*) grado “trace analysis” en una relación de 3 a 1 (V/V), de acuerdo al método EPA-3051A (USEPA, 2007b) y al instructivo F5.4-01-12v5 (DECAB, 2008, p. 1).

El esquema del proceso de digestión de sedimentos se muestra en la Figura 2.10. Todo el material de vidrio y plástico se lavó previamente según las recomendaciones dadas por USEPA (2007a) para analitos inorgánicos (p. 5), el método EPA-3051A (USEPA, 2007b, p. 14) para la digestión asistida por microondas y el método 999.10 (AOAC, 2007, p. 9:18) acoplados al instructivo I5.3-01-01 (DECAB, 2002, p. 1).

Para la digestión ácida, se pesaron $0,25 \pm 0,0001$ g de muestra en un digestor de teflón, se añadieron 3 mL de ácido nítrico (*Fisher*) grado “trace metals” y 1 mL de ácido clorhídrico (*Fluka*) grado “trace analysis”. Se tapó el digestor y se sometió al programa de calentamiento en horno microondas durante 6,5 minutos distribuidos en trece ciclos de 30 segundos. Estos pasos se muestran en la Figura 2.11.

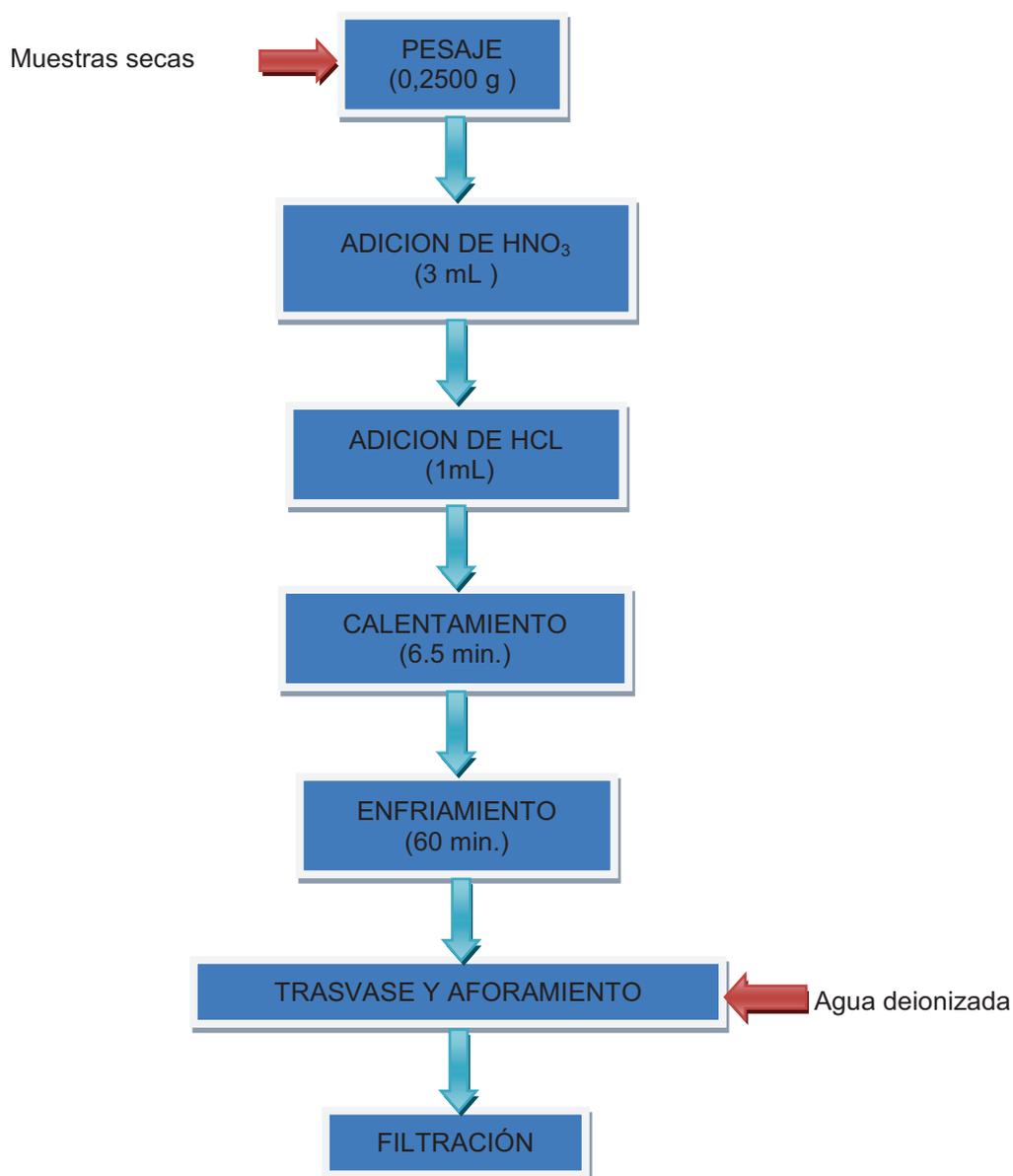


Figura 2.10. Esquema del proceso de digestión ácida aplicado a los sedimentos



Figura 2.11. Pesaje, adición de ácidos y calentamiento de las muestras de sedimentos

Una vez terminado el programa de calentamiento, todos los digestores se enfriaron sumergiéndolos en agua fría durante 60 minutos; transcurrido el tiempo de enfriamiento, cada digestor se abrió y el contenido se trasvasó a un matraz de 25 mL tipo A, se aforó con agua deionizada y se dejó decantar durante 20 minutos, como se muestra en la Figura 2.12.



Figura 2.12. Enfriamiento, trasvase y aforamiento de muestras digeridas de sedimentos

Finalmente, las muestras se filtraron con filtros Millipore de PVDF (polifluoruro de vinilideno) de $0,45\ \mu\text{m}$ y 13 mm de diámetro, el filtrado se colectó en frascos de polietileno de 60 mL previamente lavados. La digestión de cada muestra se realizó por duplicado para obtener un volumen de 50 mL.; estos pasos se muestran en la Figura 2.13.



Figura 2.13. Filtrado y almacenamiento de las soluciones digeridas de sedimentos

2.4.3. DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS

Las soluciones ácidas obtenidas de la digestión de las muestras de sedimentos se enviaron al Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la EPN donde se analizaron mediante espectroscopía de absorción atómica.

Los elementos Cd, Cr, Cu, Ni y Zn se determinaron mediante espectroscopía de absorción atómica de llama con el Espectrómetro (*Perkin-Elmer*) AA200 y los restantes (Ba, Fe, Hg, Pb y V) con el equipo (*Perkin-Elmer*) AA300, según las características que se indican en la Tabla 2.2

Tabla 2.2. Características de la determinación de metales pesados en muestras de sedimentos

ELEMENTO	GAS PORTADOR	MÉTODO	EQUIPO
Ba	Oxido nitroso-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA300
Cd	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA200
Cr	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA200
Cu	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA200
Fe	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA300
Hg	Boro hidruro de sodio	Vapor frío-generación de hidruros	<i>Perkin-Elmer</i> : AA300
Ni	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA200
Pb	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA300
V	Oxido nitroso-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA300
Zn	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA200

Para la determinación de hierro fue necesario realizar una dilución de 1 a 50 (V/V). Los elementos restantes se determinaron directamente de las soluciones obtenidas en el proceso de digestión.

Como resultado de las determinaciones analíticas se obtuvieron los datos de concentración de metales pesados expresados en mg/L para todos los elementos analizados, a excepción del mercurio que se reporta en µg/L.

2.5. PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES EN LAS MUESTRAS DE PECES

Las actividades de laboratorio que se realizaron durante la preparación de muestras y determinación de metales en peces se muestran en la Figura 2.14.

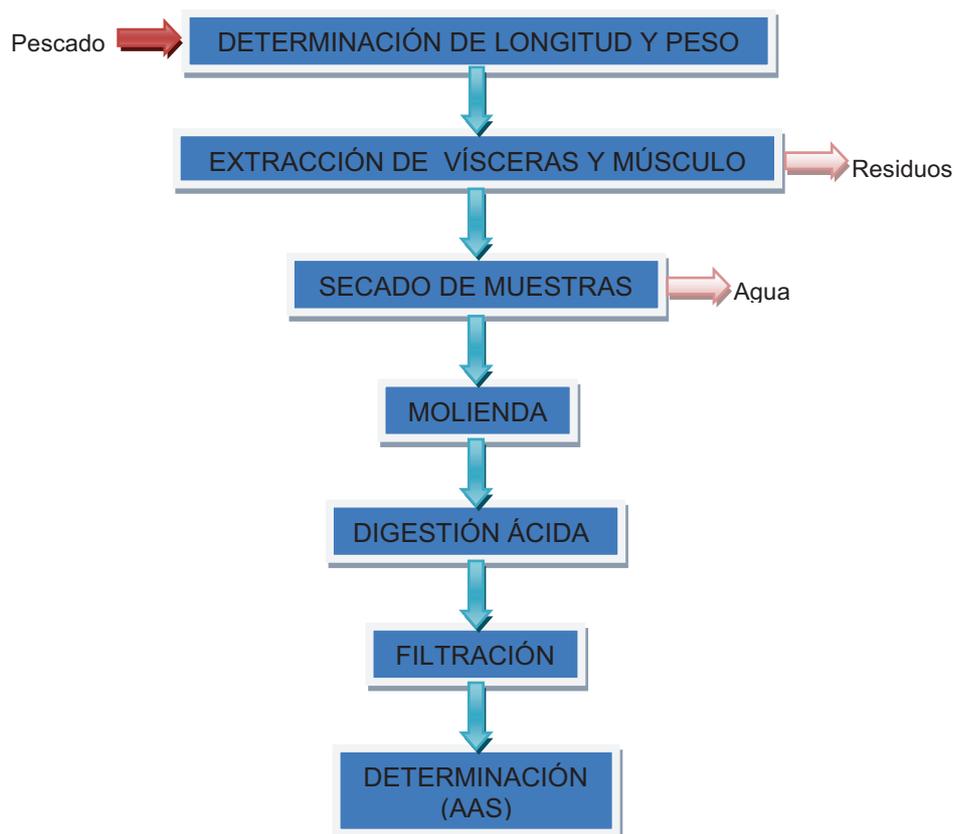


Figura 2.14. Esquema de la preparación de muestras y determinación de metales en peces

2.5.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE PECES PREVIO A LA DIGESTIÓN ÁCIDA

2.5.1.1. Determinación de longitud y peso

Las muestras de peces se sacaron de las cajas térmicas (*Coleman*), se enjuagaron externamente y se procedió a determinar su longitud y peso. Para determinar la longitud se tomaron cada uno de los ejemplares, se los colocó sobre

una lamina de papel aluminio previamente limpiada con agua deionizada y mediante una regla plástica graduada en milímetros se procedió a medir y registrar la longitud. Para determinar el peso se colocó una bandeja de polipropileno sobre la base de la balanza (*Sartorius*), seguida por una lámina de papel aluminio; se encendió la balanza, colocó el espécimen a pesarse como se muestra en la Figura 2.15 y se registraron los pesos.



Figura 2.15. Determinación del peso

2.5.1.2. Obtención de muestras de músculo y vísceras

La obtención de muestras de músculos y vísceras se realizó en base a los lineamientos para la preparación de muestras de peces (AOAC, 2007, p. 35:1) y para el proceso de fileteado (USEPA; 2000c, pp. 12-14).

Se descamó los peces a lo largo de la línea del nervio lateral y de la línea ventral. Para la extracción de las vísceras, se utilizó un bisturí de acero quirúrgico (*Medisurgical*); se cortó desde la base del orificio genital a lo largo de la lineal ventral; posteriormente se extrajo todo el contenido visceral, incluido el corazón e hígado como se muestra en la Figura 2.16; el material extraído se colocó en una funda pequeña de polietileno y se llevaron a congelación (-18 a -20 °C).

Las vísceras congeladas se pesaron sobre fundas de polietileno y se

etiquetaron, para finalmente almacenarlos en congelación.



Figura 2.16. Extracción de vísceras

Para la extracción de las muestras de músculo se usó el equipo de disección de acero quirúrgico (*Medisurgical*), con el bisturí se removieron la piel y escamas entre la línea lateral y la base de la aleta dorsal, se removió el filete del área descubierta y se colocó en una pequeña funda de polietileno; se procedió de la misma manera con el filete correspondiente del otro lado y se llevó a congelación (-18 a -20 °C). Los filetes congelados se pesaron sobre fundas de polietileno y se etiquetaron, para finalmente almacenarlos en congelación. En la Figura 2.17 se muestra el proceso de extracción de muestra del músculo.



Figura 2.17. Extracción de músculos

2.5.1.3. Secado de muestras de músculos y vísceras de peces

Las muestras de peces constituyen matrices orgánicas con alto contenido de humedad por lo que fue necesario realizar un proceso de secado y molienda según lo recomiendan USEPA (2007a) para la determinación de analitos inorgánicos (p. 6), el método 999.10 (AOAC, 2007, p. 9:18) para la determinación de metales pesados en alimentos mediante AAS y el instructivo I5.6-16-01 (DECAB, 2007a, p. 6) en la preparación de alimentos para AAS.

Para el secado se sometió a un proceso de liofilización, mediante el liofilizador (*Stokes*) modelo 902-001-8 según el instructivo MM-PPA-65 (DECAB, 2007b, p. 9).

Las muestras congeladas se colocaron sobre la bandeja del liofilizador junto con trocitos de hielo seco para evitar el descongelamiento. Una vez que el evaporador del liofilizador alcanzó aproximadamente $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ se ingresó la muestra congelada, se conectaron los sistemas de vacío, de circulación de aire y de calentamiento.

Se controló la pérdida de peso a intervalos de 60 minutos hasta alcanzar peso constante; luego de lo cual se procedió a retirar las muestras para colocarlas en fundas de polietileno, etiquetarlas y guardarlas en un desecador de vidrio.

Las muestras secas se pesaron individualmente en la balanza (*Citizen*) y se almacenaron en fundas de polietileno dentro de un desecador.

2.5.1.4. Molienda

Las muestras liofilizadas se molieron con un mortero y pistilo de porcelana según indica el instructivo I5.6-16-01(DECAB, 2007a, p. 6), hasta que se alcanzó una consistencia homogénea, las muestras molidas se colocaron en fundas de polietileno y se almacenaron en el desecador de vidrio hasta el momento de digerirlas.

2.5.2. DIGESTIÓN ÁCIDA

Antes de iniciar el proceso de digestión se lavó todo el material de vidrio y plástico según lo recomiendan USEPA (2007a) para analitos inorgánicos (p. 5), y el método 999.10 (AOAC, 2007, p. 9:18) de acuerdo al instructivo I5.3-01-01 (DECAB, 2002, p. 1).

Las muestras liofilizadas y molidas se sometieron a disgregación ácida en ácido nítrico (Fisher) grado "trace metals" de acuerdo al método EPA-3052 (USEPA, 1996a, pp. 2, 5-10) para matrices y al método 999.10 (AOAC, 2007, p. 9:18) para alimentos, según el instructivo F5.4-01-12v5 (DECAB, 2008, p. 1). La Figura 2.18 muestra los pasos involucrados en el proceso de digestión.

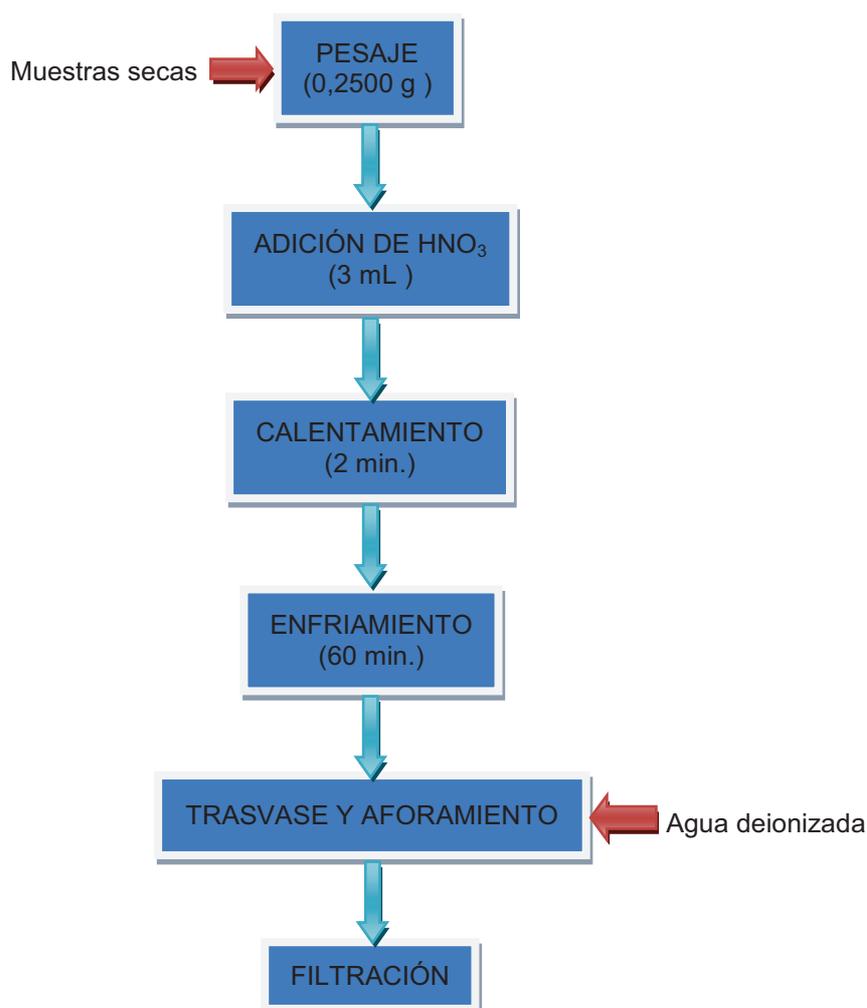


Figura 2.18. Esquema del proceso de digestión ácida aplicado a las muestras de pescado

Se pesaron $0,25 \pm 0,0001$ g de muestra en un digestor de teflón, previamente lavado y secado, posteriormente se añadieron 3 mL de ácido nítrico (*Fisher*) grado “trace metals”. Se tapó el digestor y se procedió al calentamiento en el horno microondas (*Panasonic*) durante cuatro ciclos de 30 segundos.

Terminado el programa de calentamiento, todos los digestores se enfriaron sumergiéndolos en agua fría durante 60 minutos. En la Figura 2.19 se muestra el proceso de enfriamiento de las muestras de peces.



Figura 2.19. Enfriamiento de muestras de peces

Luego del proceso de enfriamiento, el digestor se abrió y el contenido se trasvasó a un matraz de 25 mL tipo A, se aforó con agua deionizada y se dejó decantar durante 20 minutos. Finalmente las muestras de músculo se filtraron en filtros (*Gelman*) de Teflón-PTFE de $1\mu\text{m}$ y las muestras de vísceras se filtraron en filtros (*Millipore*) de polifluoruro de vinilideno-PVDF de $0,45\mu\text{m}$. La Figura 2.20 muestra el equipo de filtrado y las soluciones listas para la determinación de metales.



Figura 2.20. Equipo de filtrado y soluciones de muestras de peces digeridas

2.5.3. DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN MUESTRAS DE PECES

Las soluciones ácidas obtenidas de la digestión de las muestras de músculos y vísceras de pescado se enviaron al Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional donde fueron analizados mediante espectroscopía de absorción atómica.

2.5.3.1. Determinación de metales en músculo

En las soluciones ácidas que se obtuvieron de la digestión de los músculos, los elementos Fe, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn se determinaron mediante espectroscopía de absorción atómica de llama con el Espectrómetro (*Perkin-Elmer*) AA200 y los restantes (Ba, Hg, Pb y V) con el equipo (*Perkin-Elmer*) AA300, según las características indicadas en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Características de la determinación de metales pesados en muestras de músculos

ELEMENTO	GAS PORTADOR	MÉTODO	EQUIPO
Ba	Oxido nitroso-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA300
Cd	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA200
Cr	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA200
Cu	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA200
Fe	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA200
Hg	Boro hidruro de sodio	Vapor frío-generación de hidruros	<i>Perkin-Elmer</i> : AA300
Ni	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA200
Pb	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA300
V	Oxido nitroso-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA300
Zn	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer</i> : AA200

La concentración de metales pesados se reportó como relación masa/volumen. Para determinar la concentración como relación de pesos se utilizó una hoja de cálculo de Excel en base a las ecuaciones que se tomaron del método 999.10 (AOAC, 2007, p. 9:19).

2.5.3.2. Determinación de metales en vísceras

En las soluciones ácidas que se obtuvieron de la digestión de las vísceras, los elementos Cd, Cr, Cu y Ni se determinaron mediante espectroscopía de absorción atómica de llama con el Espectrómetro (*Perkin-Elmer*) AA200 y los elementos Ba, Fe, Hg, Pb, V y Zn con el equipo (*Perkin-Elmer*) AA300, según las características indicadas en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Características de la determinación de metales pesados en muestras de vísceras

ELEMENTO	GAS PORTADOR	MÉTODO	EQUIPO
Ba	Oxido nitroso-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA300</i>
Cd	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA200</i>
Cr	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA200</i>
Cu	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA200</i>
Fe	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA300</i>
Hg	Boro hidruro de sodio	Vapor frío-generación de hidruros	<i>Perkin-Elmer: AA300</i>
Ni	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA200</i>
Pb	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA300</i>
V	Oxido nitroso-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA300</i>
Zn	Aire-acetileno	Llama	<i>Perkin-Elmer: AA300</i>

En algunas muestras de vísceras; para la determinación de hierro se realizó dilución de 1 a 20 (V/V) y para la determinación de Zn se diluyó de 1 a 10 (V/V).

La concentración de metales pesados en vísceras se reportó como relación masa/volumen. Para determinar la concentración como relación de pesos se utilizó una hoja de cálculo de Excel en base a las ecuaciones que se tomaron del método 999.10 (AOAC, 2007, p. 9:19).

2.6. CONTROL DE CALIDAD

Para realizar el control de calidad de los datos obtenidos en la realización del presente proyecto se enviaron submuestras de agua, sedimento y peces a dos

laboratorios externos a la EPN.

Se tomaron al azar, ocho muestras de agua, de las cuales dos se enviaron al Laboratorio de Control de Calidad de la Comisión de Energía Atómica de Argentina (CEAA) y seis al Laboratorio de Aseguramiento de la Calidad de Nestlé.

Para la intercomparación de sedimentos se tomaron 20 gramos de muestra pertenecientes a la Estación Sur del primer muestreo y se envió al Laboratorio de Control de Calidad de la Comisión de Energía Atómica de Argentina (CEAA)

En el caso de los peces se obtuvieron cuatro muestras compuestas a partir de los músculos provenientes del Guanchiche de la Laguna de Petroindustrial; estas muestras se enviaron al Laboratorio de Aseguramiento de la Calidad de Nestlé.

Los datos que se recibieron de los dos laboratorios externos se compararon con los obtenidos en la EPN para lo cual se determinó el porcentaje de desviación de cada una de las muestras. Estos resultados permitieron determinar la exactitud en los análisis, y cuyos resultados se discuten en el numeral 3.7.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se reportan y discuten los resultados de las actividades que se indican en el numeral 2. Se presentan los puntos de muestreo, y las concentraciones de los diez metales pesados que se analizaron; también los resultados del ANOVA, la prueba de Rangos múltiples de Duncan y el factor de correlación lineal de Pearson (r) que se obtuvieron mediante el programa *Statgraphics*; la comparación de la concentración de metales pesados con valores norma y los índices de calidad y polución que se obtuvieron con *Excel*.

El tratamiento de datos y su discusión se presentan individualmente para cada uno de los componentes, primero para el agua, luego para los sedimentos y finalmente para los peces; posterior a esto se presenta el análisis de correlación entre los tres componentes.

3.1. SITIOS DE MUESTREO SELECCIONADOS

La primera visita realizada del 6 al 8 de mayo del año 2009 sirvió para identificar los sitios de muestreo como se indica en el numeral 2.2.2 de la parte experimental. En la Figura Al.1 del Anexo I, se presenta el área de estudio con la ubicación de los cuatro puntos de muestreo; la descripción y localización geográfica de cada uno de estos puntos se detallan a continuación.

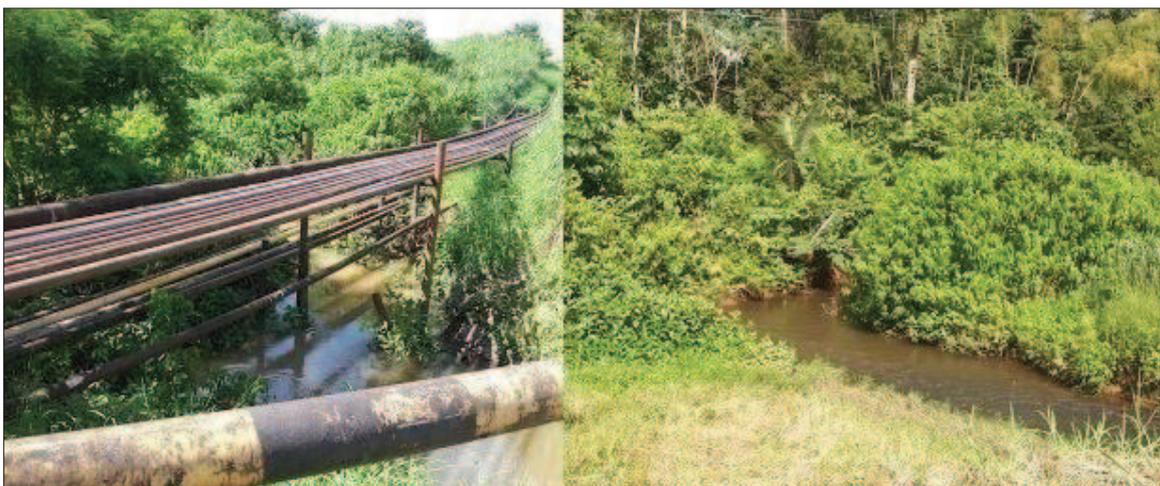
3.1.1. ESTACIÓN NORTE

El sitio que se denomina Estación Norte, está constituido por una estación de bombeo y almacenamiento, cuyas actividades afectan a un pequeño cuerpo lótico que alimenta al río Eno. Este pequeño afluente, mostrado en la Figura 3.1. se escogió como punto de muestreo y se lo denominó “Estación Norte”; una imagen satelital de este sitio se reporta en la Figura Al.2. y las coordenadas correspondientes a la ubicación de este punto se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Coordenadas del punto Estación Norte

PARÁMETRO	UBICACIÓN	DIRECCIÓN
Latitud	0°9'07''	Sur
Longitud	76°38'48''	Oeste
Altitud*	256 (m.s.n.m.)	

*m.s.n.m.: metros sobre el nivel del mar

**Figura 3.1.** Punto de muestreo “Estación Norte”

3.1.2. ESTACIÓN SUR

La estación de Petroindustrial de captación de gas, también conocida como Estación Sur es una estación de bombeo y almacenamiento. Las actividades realizadas en esta estación afectan al cuerpo de agua el cual se muestra en la Figura 3.2. y que se conoce como Río la Sur. Se tomó a este río como punto de muestreo y se lo denominó “Estación Sur”. Una imagen satelital de este sitio se observa en la Figura Al.3 y las coordenadas de este punto se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Coordenadas del punto Estación Sur

PARÁMETRO	UBICACIÓN	DIRECCIÓN
Latitud	0°14'47''	Sur
Longitud	76°38'54''	Oeste
Altitud*	244 (m.s.n.m.)	

*m.s.n.m.: metros sobre el nivel del mar



Figura 3.2. Punto de muestreo “Estación Sur”

3.1.3. LAGUNA DE PETROINDUSTRIAL

La Laguna de Petroindustrial es un cuerpo léntico que se encuentra en el campamento de Petroindustrial ubicado dentro del Complejo Industrial Shushufindi. Se escogió a este cuerpo de agua como punto de muestreo porque recibe la influencia directa de las actividades de refinación de crudo y producción de gas licuado de petróleo (GLP) que se dan en la Refinería Amazonas y en la planta de gas, respectivamente. Al punto de muestreo se lo denominó “Laguna” y se lo muestra en la Figura 3.3. Una imagen satelital de este sitio se encuentra en la Figura Al.4. y las coordenadas se reportan en la Tabla 3.3.

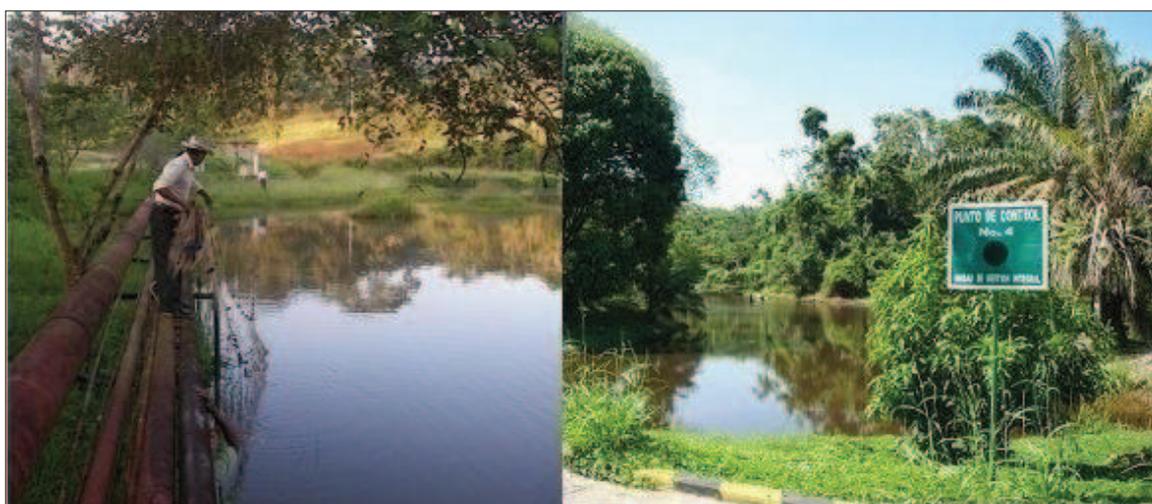


Figura 3.3. Punto de muestreo “Laguna”

Tabla 3.3. Coordenadas del punto Laguna

PARÁMETRO	UBICACIÓN	DIRECCIÓN
Latitud	0°12'09''	Sur
Longitud	76°39'10''	Oeste
Altitud*	250 (m.s.n.m.)	

*m.s.n.m.: metros sobre el nivel del mar

3.1.4. RÍO ITAYA

El Río Itaya, a la altura de la vía Shushufindi-Limoncocha, no presenta influencia directa de las actividades petroleras del CIS, por lo que se escogió este punto, cuyas coordenadas se indican en la Tabla 3.4, como punto de referencia respecto a la contaminación que produce el CIS.

Tabla 3.4. Coordenadas del Río Itaya

PARÁMETRO	UBICACIÓN	DIRECCIÓN
Latitud	0°17'14''	Sur
Longitud	76°39'21''	Oeste
Altitud*	242 (m.s.n.m.)	

*m.s.n.m.: metros sobre el nivel del mar

En la Figura 3.4. se presenta el Río Itaya a la altura de la vía Shushufindi-Limoncocha y en la Figura Al.5. se puede ver una imagen satelital del sitio.

**Figura 3.4.** Punto de muestreo “Río Itaya”

3.2. PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS DETERMINADOS “*IN SITU*”

Previa a la recolección de muestras de agua se realizaron las mediciones “*in situ*” de temperatura, pH, potencial redox (ORP) y conductividad como se indica en el numeral 2.2.4.1. También se incluyeron los datos de precipitación media mensual a partir de los datos de precipitación que reporta el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMHI) para el año 2009 y el análisis estadístico que se muestra en el Anexo II. Los datos de las de las mediciones realizadas se reportan en la Tabla 3.5.

Los datos de la Tabla 3.5 indican que la temperatura presenta el máximo valor (29,6 °C) en la Laguna durante el mes de octubre y el mínimo valor (23,0 °C) se tiene en el Río Itaya en el mes de mayo; todos los valores de temperatura se encuentran dentro del rango reportado por Hettler (1996) para la RAE, que lo señala entre 20 y 32 °C (pp. 21, 22); los valores de temperatura más altos se obtuvieron en el mes de octubre para todos los sitios de muestreo, esto coincide con lo encontrado en bibliografía que señala a octubre como uno de los meses más cálidos del año con un promedio entre 27,2 y 27,6 °C (INAMHI, 2009; Irion et al., 1997, p. 30).

Tabla 3.5. Datos de precipitación y características fisicoquímicas “*in situ*”*

SITIO	MES	TEMPERATURA (°C)	pH	ORP (mV)	CONDUCTIVIDAD (µS/cm)	Precipitación (mm/mes)**
Estación Norte	Mayo	26,5	6,62	242,0	23	273,4
	Julio	24,9	6,54	217,0	34	243,0
	Octubre	27,5	8,76	164,0	25	298,0
Estación Sur	Mayo	24,6	7,40	192,0	123	221,0
	Julio	24,3	7,26	81,0	141	168,1
	Octubre	25,9	8,26	204,0	126	181,6
Laguna	Mayo	28,2	7,68	223,0	26	247,2
	Julio	29,5	6,75	230,0	39	205,6
	Octubre	29,6	8,18	194,0	29	239,8
Río Itaya	Mayo	23,0	7,54	2,2	100	221,0
	Julio	25,7	7,13	235,0	113	168,1
	Octubre	27,5	8,12	204,0	111	181,6

*valores únicos

** Fuente: INAMHI (2009)

El pH muestra el valor mínimo y máximo en la Estación Norte para el mes de julio (6,54) y octubre (8,76), respectivamente. El potencial redox tiene un mínimo particularmente bajo (2,2 mV) en el Río Itaya durante el mes de mayo, mientras que el máximo valor se tiene en la Estación Norte (242 mV).

El valor mínimo y máximo de conductividad corresponden a la Estación Norte (23 $\mu\text{S/cm}$) en mayo y a la Estación Sur (141 $\mu\text{S/cm}$) en julio, respectivamente; todos los valores de conductividad se encuentran dentro de los valores reportados por Hettler et al. (1996) para cuerpos de agua en la Amazonía ecuatoriana.

La precipitación va de 168,1 mm/mes en julio para los puntos ubicados al sur del área de estudio (Estación Sur y Río Itaya) a 298 mm/mes en el mes de octubre para la Estación Norte.

De este análisis se observa que los valores máximos y mínimos de las propiedades fisicoquímicas se distribuyen aleatoriamente entre los distintos sitios y en los diferentes meses de muestreo.

3.2.1. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS PARÁMETROS DETERMINADOS “*IN SITU*”

A partir de los datos de la Tabla 3.5 se obtuvieron los valores de la media y desviación estándar de la precipitación y de los parámetros medidos “*in situ*”; también se realizó un ANOVA y la prueba de rangos múltiples de Duncan para determinar si existen diferencias significativas tanto entre los meses como entre los sitios de muestreo. Estos resultados se presentan y discuten en los numerales 3.2.1.1 y 3.2.1.2.; los resultados de los parámetros estadísticos que se determinaron y el ejemplo de cálculo se muestran en el Anexo III.

3.2.1.1. Parámetros determinados “*in situ*” respecto a los meses de muestreo

La Tabla 3.6 muestra la media y desviación estándar de la precipitación y los

parámetros determinados “*in situ*”. El área CIS1 corresponde a los cuatro sitios de muestreo que conforman el área de estudio, mientras que en el área CIS2 se excluyen los datos del Río Itaya porque este sitio no presenta influencia directa.

Tabla 3.6. Precipitación y parámetros medidos “*in situ*” respecto a los meses de muestreo*

ÁREA	MES	Temperatura °C	pH	ORP (mV)	Conductividad (μS/cm)	Precipitación (mm/mes)
CIS1**	M	25,6±2,3	7,31±0,47	164,8±110,3	68,0±52,1	240,6±25,1
	J	26,1±2,3	6,92±0,33	190,7±73,6	81,7±53,5	196,2±35,9
	O	27,6±1,5	8,33±0,29	191,5±18,9	72,7±53,2	225,3±55,7
CIS2***	M	26,4±1,8	7,23±0,55	219,0±25,2	57,33±56,9	247,2±26,2
	J	26,2±2,8	6,85±0,37	176,0±82,5	71,33±60,4	205,6±37,4
	O	27,7±1,9	8,40±0,31	187,3±20,8	60,00±57,2	239,8±58,2

*Media± DE; DE: Desviación estándar

**N: 4 corresponde a los datos de todos los sitios en cada fecha de muestreo(incluye al Río Itaya)

***N: 3 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa en cada fecha de muestreo

CIS: Complejo Industrial Shushufindi

M: Mayo; J: Julio; O: Octubre

Tabla 3.7. Prueba de Duncan y ANOVA para la precipitación y parámetros medidos “*in situ*” con respecto a los meses de muestreo (CIS1)

Parámetro	Duncan				ANOVA					
	Mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Temperatura (°C)	M	a	M-J	-0,53	Entre meses	9,07	2	4,54	1,06	0,39
	J	a	M-O	-2,05	Dentro meses	38,64	9	4,29		
	O	a	J-O	-1,53	Total	47,71	11	--		
pH	M	a	M-J	0,39	Entre meses	4,24	2	2,12	15,10	0,00
	J	a	M-O	-1,02*	Dentro meses	1,26	9	0,14		
	O	b	J-O	-1,41*	Total	5,50	11	--		
ORP (mV)	M	a	M-J	-25,95	Entre meses	1849,14	2	924,57	0,15	0,86
	J	a	M-O	-26,70	Dentro meses	53833,40	9	5981,49		
	O	a	J-O	-0,75	Total	55682,60	11	--		
Conductividad (μS/cm)	M	a	M-J	-13,75	Entre meses	390,17	2	195,083	0,07	0,93
	J	a	M-O	-4,75	Dentro meses	24925,50	9	2769,50		
	O	a	J-O	9,00	Total	25315,70	11	--		
Precipitación (mm/mes)	M	a	M-J	44,45	Entre meses	4075,82	2	2037,91	1,22	0,34
	J	a	M-O	15,4	Dentro meses	15060,40	9	1673,38		
	O	a	J-O	-29,05	Total	19136,30	11	--		

N: 4 corresponde los datos de todos los sitios de muestreo

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** Los niveles que contienen la misma letra en la misma columna, forman un grupo de medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$)

***F teórico igual a 4,26 (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$)

GH: Grupos homogéneos; $\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias; SC: Suma de cuadrados; GL: Grados de libertad;

CM: Cuadrados medios; M: Mayo; J: Julio; O: Octubre

La Tabla 3.7 muestra los resultados de la prueba de Duncan y del ANOVA con 95 % de confianza para CIS1 respecto a los meses de muestreo; de acuerdo a estos resultados el pH es la única propiedad con una diferencia estadísticamente significativa entre meses de muestreo en el área total (CIS1), pues el valor-p es menor a 0,05 y el valor F (15,10) es mayor al valor teórico (4,26).

La Tabla 3.8 muestra los resultados con un 95 % de confianza para la prueba de Duncan y el ANOVA para el área de influencia directa (CIS2) con relación a los meses de muestreo; de acuerdo a estos resultados se concluye que el pH es la única propiedad que muestra una diferencia estadísticamente significativa en la diferencias de medias entre meses de muestreo en el área de influencia directa, pues el valor-p es menor a 0,05 y el valor F (10,91) es mayor al valor teórico (5,14).

Tabla 3.8. Prueba de Duncan y ANOVA para la precipitación y parámetros medidos “*in situ*” con respecto a los meses de muestreo (CIS2)

Parámetro	Duncan				ANOVA					
	Mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Temperatura (°C)	M	a	M-J	0,20	Entre meses	3,62	2	1,81	0,37	0,71
	J	a	M-O	-1,23	Dentro meses	29,56	6	4,93		
	O	a	J-O	-1,43	Total	33,18	8	--		
pH	M	a	M-J	0,38	Entre meses	3,91	2	1,96	10,91	0,01
	J	a	M-O	-1,17*	Dentro meses	1,08	6	0,18		
	O	b	J-O	-1,55*	Total	4,99	8	--		
ORP (mV)	M	a	M-J	43,00	Entre meses	2980,22	2	1490,11	0,57	0,59
	J	a	M-O	31,67	Dentro meses	15762,70	6	2627,11		
	O	a	J-O	-11,33	Total	18742,90	8	--		
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	M	a	M-J	-14,00	Entre meses	331,6	2	165,78	0,05	0,95
	J	a	M-O	-2,67	Dentro meses	20307,3	6	3384,56		
	O	a	J-O	11,33	Total	20638,9	8	--		
Precipitación (mm/mes)	M	a	M-J	41,63	Entre meses	2960,0	2	1480,01	0,81	0,49
	J	a	M-O	7,40	Dentro meses	10952,4	6	1825,39		
	O	a	J-O	-34,23	Total	13912,4	8	--		

N: 3 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa (excluye al Río Itaya).

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** Los niveles que contienen la misma letra en una misma columna, forman un grupo de medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$)

***F teórico igual a 5,14 (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$)

GH: Grupos homogéneos; $\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias; SC: Suma de cuadrados; GL: Grados de libertad; CM: Cuadrados medios; M: Mayo; J: Julio; O: Octubre

3.2.1.2. Parámetros determinados “*in situ*” respecto a los sitios de muestreo

En la Tabla 3.9 se muestran la media y la desviación estándar de la precipitación y los parámetros determinados “*in situ*” (temperatura, pH, potencial redox y conductividad) con respecto a cada uno de los sitios de muestreo (Estación Norte, Estación Sur, Laguna y Río Itaya) y para las áreas compuestas CIS1 y CIS2, donde CIS1 agrupa a los cuatro sitios de muestreo y CIS2 excluyen los datos correspondientes al Río Itaya por que este sitio no presenta influencia directa.

Tabla 3.9. Precipitación y parámetros medidos “*in situ*” respecto a los sitios de muestreo*

SITIO	N	Temperatura °C	pH	ORP (mV)	Conductividad (µS/cm)	Precipitación (mm/mes)
EN	3	26,3±1,3	7,31±1,36	207,7±39,8	27,3±5,9	271,7±27,6
ES	3	24,9±0,9	7,64±0,54	159±67,8	130,0±9,6	190,2±27,5
L	3	29,1±0,8	7,54±0,73	215,7±19,1	31,3±6,8	230,7±22,2
RI	3	25,4±2,3	7,60±0,50	147,1±126,4	108,0±7,0	190,2±27,5
CIS1**	12	26,43±2,1	7,52±0,71	182,3±71,1	74,2±48,0	220,7±41,7
CIS2***	9	26,78±2,0	7,49±0,79	194,1±48,4	62,9±50,8	230,86±41,7

N: tamaño de la muestra.

*Media± DE; DE: Desviación estándar

**N:12 corresponde a los datos de todos los sitios en todas las fechas de muestreo

***N: 9 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa en todas las fechas de muestreo.

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya;

CIS: Complejo Industrial Shushufindi

En la Tabla 3.10 se muestra los resultados con un 95 % de confianza para la prueba de Duncan y el ANOVA de la precipitación y los parámetros determinados “*in situ*” con relación a cada uno de los sitios de muestreo (Estación Norte, Estación Sur, Laguna y Río Itaya). De acuerdo a estos resultados se concluye que las características fisicoquímicas que presentan diferencias significativas en la diferencias de medias entre sitios son la temperatura, conductividad y precipitación; pues estas propiedades muestran un valor-p menor a 0,05 (nivel de confianza mayor al 95 %) y el valor F mayor al valor teórico (4,07).

Tabla 3.10. Prueba de Duncan y ANOVA para la precipitación y parámetros medidos “*in situ*” respecto a los sitios de muestreo

Parámetro	Duncan				ANOVA					
	sitio	GH**	Contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Temperatura (°C)	EN	a	EN – ES	1,37	Entre sitios	31,34	3	10,45	5,11	0,03
	ES	a	EN – L	-2,80*						
	L	b	EN – RI	0,90	Dentro sitios	16,37	8	2,05		
	RI	a	ES – L	-4,17*						
			ES – RI	-0,47	Total	47,71	11	--		
			L – RI	3,70*						
pH	EN	a	EN – ES	-0,33	Entre sitios	0,20	3	0,07	0,10	0,96
	ES	a	EN – L	-0,23						
	L	a	EN – RI	-0,29	Dentro sitios	5,31	8	0,66		
	RI	a	ES – L	0,10						
			ES – RI	0,04	Total	5,50	11	--		
			L – RI	-0,06						
ORP (mV)	EN	a	EN – ES	48,66	Entre sitios	10623,20	3	3541,07	0,63	0,62
	ES	a	EN – L	-8,00						
	L	a	EN – RI	60,60	Dentro sitios	45059,40	8	5632,42		
	RI	a	ES – L	-56,67						
			ES – RI	11,93	Total	55682,60	11	--		
			L – RI	68,60						
Conductividad (µS/cm)	EN	a	EN – ES	-102,67*	Entre sitios	24870,30	3	8290,11	148,92	0,00
	ES	c	EN – L	-4,00						
	L	a	EN – RI	-80,67*	Dentro sitios	445,33	8	55,67		
	RI	b	ES – L	98,67*						
			ES – RI	22,00*	Total	25315,70	11	--		
			L – RI	-76,67*						
Precipitación (mm/mes)	EN	a	EN – ES	81,23*	Entre sitios	13611,20	3	4537,05	6,57	0,02
	ES	b	EN – L	40,60						
	L	a b	EN – RI	81,23*	Dentro sitios	5525,11	8	690,64		
	RI	b	ES – L	-40,63						
			ES – RI	0,00	Total	19136,30	11	--		
			L – RI	40,63						

N:3 corresponde a los datos de las tres fechas de muestreo

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** Los niveles que contienen la misma letra en una misma columna, forman un grupo de medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$)

***F teórico igual a 4,07 (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$)

GH: Grupos homogéneos

CM: Cuadrados medios

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

SC: Suma de cuadrados

GL: Grados de libertad

M: Mayo

J: Julio

O: Octubre

3.2.2. COMPARACIÓN DE LOS PARÁMETROS DETERMINADOS “IN SITU” CON LA NORMATIVA NACIONAL

Se compararon los datos de la Tabla 3.5 con los valores dados en la normativa nacional; para esto se tomó como referencia al Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULAS) y al Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador (RAOHE).

Del TULAS se tomaron los valores de pH y temperatura de la Tabla AIV.3 que muestra criterios para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces; mientras que para la conductividad se consideró la Tabla AIV.6 que da niveles guía para el agua de riego (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 269, 270, 278). Del RAOHE se tomaron los valores de pH, temperatura y conductividad de las Tablas AIV.12 y AIV.13 que dan límites permisibles para aguas en el punto de descarga y de control en el cuerpo receptor; también se usó el valor de pH de la Tabla AIV.17 que da valores referenciales para agua en piscinas remediadas destinadas al uso en piscicultura (Gobierno del Ecuador, 2001, pp. 34,35, 39). El extracto de la normativa nacional empleada en el presente estudio se reporta en el Anexo IV y los valores referenciales para el presente análisis se muestran en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Valores referenciales para los parámetros medidos “*in situ*”

NORMATIVA		TEMPERATURA (°C)	pH	ORP. (mV)	CONDUCTIVIDAD (μS/cm)
TULAS*		CN +3 (Max 32)	6,5-9,0	NR	700
RAOHE**	descarga	NR	5,0-9,0	NR	< 2500
	inmisión	CN +3	6,0-8,0	NR	< 170
	piscicultura	NR	6,5-8,5	NR	NR

* (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 269, 270, 278)

** (Gobierno del Ecuador, 2001, pp 34, 35, 39)

NR: No reporta

CN: Condición natural

Todos los parámetros fisicoquímicos que se indican en la Tabla 3.5 cumplen con lo estipulado en el TULAS; al compararlos con los valores guía dados por el

RAOHE el valor de pH durante el mes de octubre en todos los sitios no cumple con lo estipulado para el punto de inmisión.

Los resultados de este estudio también se compararon con los presentados por Hettler et al. (1996) en áreas de producción petrolera (pp. 39,41), con los datos de Furch y Junk (1997b) que reportan pH y conductividad para el río Silimoes por ser representativo de los ríos de aguas blancas (p. 75) y con los datos de dos auditorías ambientales; la primera realizada por CINGE Cía. Ltda. (2009) que toma datos de dos esteros en Shushufindi y del Río Itaya (p. 19); y la segunda, una auditoría realizada por Petroproducción (2005) sobre áreas de influencia petrolera en Orellana y Sucumbíos, de este último estudio solo se usaron los datos correspondientes al área de Shushufindi (p. 22).

Para realizar la comparación se tomaron los valores mínimos y máximos de los resultados de dichos estudios y de las características fisicoquímicas reportadas en la Tabla 3.5 esta comparación se muestra en la Tabla 3.12 y se discute a continuación.

Tabla 3.12. Rangos de temperatura, pH y conductividad reportados en diferentes estudios

REFERENCIA	TEMPERATURA (°C)	pH	CONDUCTIVIDAD (μS/cm)
Presente estudio (CIS1)	23-29,6	6,54-8,76	23-141
Hettler et al.(1996)*	20,2-25,2	5,6-7,6	27-145
Hettler et al.(1996)**	23,6-27,5	5,0-6,7	150-920
CINGE Cía. Ltda. (2009)	22-25	6,37-7,57	93,3-175
PETROPRODUCCIÓN (2005)	No reporta	6,65-8,97	200-10 260
Furch y Junk (1997b)***	No reporta	6,7-6,9	64-75

*Aguas naturales en la periferia de los campos de crudo del oriente ecuatoriano no afectados por la producción petrolera (p. 39).

** Aguas naturales afectados por las descargas de la producción petrolera (p. 41).

Los resultados muestran que en el área total de influencia (CIS1) los rangos de temperatura y pH presentan valores semejantes a los reportados en otros estudios; en cuanto a los datos de conductividad, el presente estudio muestra un rango (23-141 μS/cm) diferente con los valores (150-920 μS/cm) presentados por Hettler et al. (1996) en aguas naturales afectadas por la descargas de la

producción petrolera (p. 41); así como con los valores (200-10 260 $\mu\text{S}/\text{cm}$) presentados por Petroproducción (2005, p. 22).

Es particularmente notoria la semejanza en los rangos de todos los parámetros entre el presente estudio y los valores reportados por Hettler et al. (1996) para aguas naturales en la periferia de los campos de crudo del oriente ecuatoriano no afectados por la producción petrolera (p. 39).

3.3. CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LAS MUESTRAS DE AGUA

En este trabajo se evalúan las concentraciones de diez metales: bario, cadmio, cobre, cromo, hierro, mercurio, níquel, plomo, vanadio y zinc; de estos elementos, el bario no cumple con la definición de metales pesados dada por Babor e Ibarz (1979, p. 683), pero para generalizar la terminología a todos los elementos que se analizaron se los agrupó con el término de “metales pesados”.

Del proceso de preparación de muestras indicado en 2.3.1. se obtuvieron por duplicado un total de cuatro muestras filtradas (FA) y cuatro sin filtrar (RA) en cada fecha de muestreo, Las muestras se analizaron por espectroscopía de absorción atómica como se indica en 2.3.2 y los resultados de las determinaciones analíticas se reportan en las Tablas AV.1, AV.2 y AV.3. De los datos de estas tablas se obtuvieron los promedios entre las muestras paralelas. Los resultados se muestran en las Tablas 3.13, 3.14 y 3.15 para el primer, segundo y tercer muestreo, respectivamente; los resultados del tratamiento estadístico se reportan en el Anexo VI.

De los datos de las Tablas 3.13 a 3.15 se observó que el valor más alto en la concentración de cromo se encontró en la Estación Sur durante el segundo muestreo (0,056 mg/L) esto es importante de considerar debido a que en este lugar existía la evidencia de un derrame de crudo.

Tabla 3.13. Concentración de metales pesados en las muestras de agua del muestreo I*

código muestra	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
EN-RA	< 0,1	< 0,001	0,014	< 0,006	0,818	< 0,001	0,85	< 0,01	0,015	< 0,1
EN-FA	< 0,1	< 0,001	0,009	< 0,006	0,185	< 0,001	0,5	< 0,01	0,051	< 0,1
ES-RA	< 0,1	< 0,001	0,034	< 0,006	1,112	< 0,001	1,15	< 0,01	0,195	< 0,1
ES-FA	< 0,1	< 0,001	0,031	< 0,006	0,177	< 0,001	1,35	< 0,01	0,040	< 0,1
L-RA	< 0,1	< 0,001	0,038	< 0,006	0,758	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,026	< 0,1
L-FA	< 0,1	< 0,001	0,039	< 0,006	0,287	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,029	< 0,1
RI-RA	< 0,1	< 0,001	0,024	< 0,006	0,774	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,011	< 0,1
RI-FA	< 0,1	< 0,001	0,023	< 0,006	0,261	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,019	0,9

* 06 al 07 de mayo

N:2; EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya;

RA: Muestra sin filtrar; FA: Muestra filtrada

Tabla 3.14. Concentración de metales pesados en las muestras de agua del muestreo II*

Código muestra	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
EN-RA	< 0,1	< 0,001	0,037	< 0,006	0,829	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,030	< 0,1
EN-FA	< 0,1	< 0,001	0,043	< 0,006	0,111	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,021	< 0,1
ES-RA	< 0,1	< 0,001	0,056	< 0,006	0,459	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,007	1,3
ES-FA	< 0,1	< 0,001	0,050	< 0,006	0,341	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,043	0,1
L-RA	< 0,1	< 0,001	0,044	< 0,006	0,991	< 0,001	0,1	< 0,01	0,015	< 0,1
L-FA	< 0,1	< 0,001	0,043	< 0,006	0,450	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,042	< 0,1
RI-RA	< 0,1	< 0,001	0,041	< 0,006	0,442	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,035	< 0,1
RI-FA	< 0,1	< 0,001	0,044	< 0,006	0,129	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,013	0,4

* 22 al 23 de julio

N:2; EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya;

RA: Muestra sin filtrar; FA: Muestra filtrada

Tabla 3.15. Concentración de metales pesados en las muestras de agua del muestreo III*

código muestra	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
EN-RA	< 0,1	< 0,001	0,007	< 0,006	1,429	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,016	1,2
EN-FA	< 0,1	< 0,001	0,011	< 0,006	1,294	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,033	< 0,1
ES-RA	< 0,1	< 0,001	0,011	< 0,006	0,719	< 0,001	0,1	< 0,01	0,014	< 0,1
ES-FA	< 0,1	< 0,001	0,012	< 0,006	0,518	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,024	0,1
L-RA	< 0,1	< 0,001	0,012	< 0,006	1,752	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,012	< 0,1
L-FA	< 0,1	< 0,001	0,010	< 0,006	1,784	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,030	< 0,1
RI-RA	< 0,1	< 0,001	0,009	< 0,006	0,678	< 0,001	0,1	< 0,01	0,007	< 0,1
RI-FA	< 0,1	< 0,001	0,011	< 0,006	0,598	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,148	< 0,1

* 28 de octubre

N:2; EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya;

RA: Muestra sin filtrar; FA: Muestra filtrada

Los valores más elevados de hierro se presentan en la Estación Norte y la Laguna en todas las fechas de muestreo, pero alcanza su máximo valor en el mes de octubre (1,429 mg/L en la Estación Norte y 1,752 mg/L en la Laguna). Solo se distingue la presencia de vanadio en las estaciones Norte y Sur; esta última fue la que presentó el valor mayor (1,35 mg/L) en el primer muestreo. Puede usarse al vanadio como indicador de contaminación petrolera ya que existen autores que lo definen como uno de los metales de mayor presencia en crudos (Speight, 2007, pp. 192-193, 382; Fuge, 2005, p. 49; Hettler, 1996, p. 24).

Es interesante notar la concentración de zinc en la Estación Sur durante el primer muestreo (0,195 mg/L) ya que este valor es mayor a los determinados en los demás sitios y fechas. Los valores más altos de mercurio se encontraron en las estaciones Norte durante el tercer muestreo (1,2 µg/L) y en la Estación Sur durante el segundo muestreo (1,3 µg/L); la Estación Sur presentó el valor más alto, la mayoría de los valores de mercurio se encontraron bajo el límite de detección. Las concentraciones de bario, cadmio, cobre, níquel y plomo estuvieron bajo los límites de detección por lo que no se los consideró en los cálculos estadísticos.

3.3.1. DIFERENCIA EN LAS CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS ENTRE LAS MUESTRAS FILTRADAS Y LAS MUESTRAS SIN FILTRAR.

A partir de las Tablas 3.13, 3.14 y 3.15 se realizó la obtención de medias de las concentraciones de metales pesados obtenidos en las tres fechas de monitoreo. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.16.

Al comparar los datos de las muestras filtradas (FA) con su correspondiente muestra sin filtrar (RA) se tiene que todos los sitios de muestreo presentan concentraciones medias similares para el cromo y el vanadio y diferentes para el hierro y el zinc. En el caso del hierro las muestras filtradas presentan aproximadamente la mitad del valor de concentración de las muestras sin filtrar; mientras que en el zinc se tiene un comportamiento inverso, pues se visualiza

una mayor concentración en las muestras filtradas, excepto para la Estación Sur, en la cual la concentración se reduce a la mitad; en estos dos elementos la adición de ácido nítrico podría explicar la solubilización desde la carga suspendida.

La similitud de las concentraciones de cromo y vanadio entre las muestras filtradas (FA) y las no filtradas (RA) indica que la concentración determinada corresponde a la fracción presente como material disuelto y que la fracción de los sólidos suspendidos se mantiene estable ante la adición de ácido nítrico como preservante. En el caso del hierro, una fracción similar pasa al material disuelto desde el material suspendido al añadir ácido nítrico en las muestras sin filtrar: El comportamiento del zinc indica que la adición del ácido nítrico genera precipitación del material disuelto hacia la carga suspendida.

El tratamiento posterior de los datos de las muestras de agua se lo realiza en las concentraciones de las muestras sin filtrar (RA), porque estos valores representan la cantidad de iones metálicos que pueden pasar a formar parte del cuerpo acuoso por solubilización bajo cambios en el pH.

Tabla 3.16. Concentración de metales pesados en las muestras de agua*

código muestra	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
EN-RA	< LD	< LD	0,019± 0,016	< LD	1,025±0,350	< LD	0,3±0,5	< LD	0,020±0,008	0,4±0,7
EN-FA	< LD	< LD	0,021±0,019	< LD	0,530±0,663	< LD	0,2±0,3	< LD	0,035±0,015	< LD
ES-RA	< LD	< LD	0,034±0,023	< LD	0,763±0,328	< LD	0,4±0,6	< LD	0,072±0,107	0,4±0,8
ES-FA	< LD	< LD	0,032±0,018	< LD	0,345±0,170	< LD	0,5±0,8	< LD	0,036±0,010	< LD
L-RA	< LD	< LD	0,031±0,017	< LD	1,167±0,520	< LD	< LD	< LD	0,018±0,007	< LD
L-FA	< LD	< LD	0,031±0,018	< LD	0,840±0,821	< LD	< LD	< LD	0,034±0,007	< LD
RI-RA	< LD	< LD	0,025±0,016	< LD	0,631±0,171	< LD	< LD	< LD	0,018±0,015	< LD
RI-FA	< LD	< LD	0,026±0,017	< LD	0,330±0,242	< LD	< LD	< LD	0,06±0,076	0,4±0,5

*Media± DE

DE: Desviación estándar

N: 3

EN: Estación Norte.

ES: Estación Sur.

L: Laguna.

RI: Río Itaya.

RA: Muestra sin filtrar

FA: Muestra filtrada

LD: Límite de detección

3.3.2. LÍMITES DE DETECCIÓN PARA LAS MUESTRAS DE AGUA

Para el cálculo del límite de detección (LD) del método se usó el criterio dado por AOAC (2007) en el capítulo 9 (pp. 19, 22). Se obtuvieron tres datos para cada elemento en el agua deionizada, posteriormente mediante Excel se obtuvieron las desviaciones estándar de estos datos. El LD se definió como tres veces el valor de la desviación estándar, únicamente el cobre presentó valores mayores al límite de detección del equipo por lo que se multiplicó por tres el valor de la desviación estándar, para los demás elementos se consideró el límite de detección del equipo. Los resultados para las muestras de agua se presentan en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17. Tabla de límites de detección

Dato	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
Dato1	<0,1	<0,001	0,001	0,012	<0,001	<0,001	<0,1	<0,01	<0,001	<0,1
Dato2	<0,1	<0,001	<0,001	0,016	<0,001	<0,001	<0,1	<0,01	<0,001	<0,1
Dato3	<0,1	<0,001	<0,001	0,015	<0,001	<0,001	<0,1	<0,01	<0,001	<0,1
DE	ND	ND	ND	0,002	ND	ND	ND	ND	ND	ND
LD	0,1	0,001	0,001	0,006	0,001	0,001	0,1	0,01	0,001	0,1

DE: Desviación estándar

LD: Límite de detección

ND: No determinado

3.3.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LAS MUESTRAS DE AGUA

A partir de los datos de las tres fechas de muestreo que se reportan en las Tablas 3.13, 3.14 y 3.15 para las muestras sin filtrar (RA), se obtuvieron la media y la desviación estándar de la concentración de metales pesados en las muestras de agua. También se realizó un ANOVA y la prueba de rangos múltiples de Duncan para determinar si existen diferencias significativas tanto entre los meses como entre los sitios de muestreo. Estos resultados se presentan y discuten en los numerales 3.3.3.1 y 3.3.3.2. Los resultados de los

parámetros estadísticos que se determinaron así como el ejemplo de cálculo se muestran en el Anexo VI. Para determinar si existe alguna correlación entre metales pesados, propiedades fisicoquímicas del cuerpo de agua y la precipitación se encontraron los coeficientes de correlación de Pearson, estos resultados se presentan y discuten en el numeral 3.3.3.3 y las matrices de correlación para cada uno de los sitios de muestreo se encuentran en el Anexo VII.

3.3.3.1. Concentración de metales pesados en el agua con respecto a los meses de muestreo

En la Tabla 3.18 se reporta la media y la desviación estándar de la concentración de metales pesados en el agua para cada uno de los meses de muestreo tanto en el área de influencia directa (CIS2) como para el área total de estudio (CIS1). El área CIS1 corresponde a los cuatro sitios de muestreo que conforman el área total de estudio, mientras que para el área CIS2 se excluyen los datos correspondientes al Río Itaya por que este sitio no presenta influencia directa.

Tabla 3.18. Concentración de metales pesados en el agua con respecto a los meses de muestreo*

ÁREA	MES	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	V (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
CIS1**	M	0,028±0,011	0,866±0,166	0,5±0,6	0,062±0,089	< LD
	J	0,044±0,008	0,680±0,273	< LD	0,022±0,013	0,3±0,7
	O	0,009±0,002	1,145±0,532	< LD	0,012±0,004	0,3±0,6
CIS2***	M	0,029±0,013	0,896±0,189	0,7±0,6	0,079±0,101	< LD
	J	0,046±0,010	0,760±0,272	< LD	0,017±0,012	0,4±0,8
	O	0,010±0,003	1,300±0,529	< LD	0,014±0,002	0,4±0,7

* Media± DE; DE: Desviación estándar

**N: 4 corresponde a los datos de todos los sitios en cada fecha de muestreo(incluye al Río Itaya)

***N: 3 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa en cada fecha de muestreo

CIS: Complejo Industrial Shushufindi

M: Mayo

J: Julio

O: Octubre

LD: Límite de detección

La Tabla 3.19 muestra los resultados con 95 % de confianza para la prueba de Duncan y el ANOVA para CIS1 respecto a los meses de muestreo; de acuerdo a estos resultados se concluye que el Cr presenta diferencias estadísticamente significativas entre los datos de los tres meses de muestreo en el área total, pues el valor-p es menor a 0,05 y el valor F es mayor al valor teórico (4,26)

Tabla 3.19. Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en el agua con respecto a los meses de muestreo (CIS1)

METAL	Duncan				ANOVA					
	Mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Cr (mg/L)	M	a	M-J	-0,017*	Entre meses	$2,4 \times 10^{-3}$	2	$1,2 \times 10^{-3}$	19,31	0,00
	J	b	M-O	0,018*	Dentro meses	$5,7 \times 10^{-4}$	9	$6,3 \times 10^{-5}$		
	O	c	J-O	0,035*	Total	$3,0 \times 10^{-3}$	11	--		
Fe (mg/L)	M	a	M-J	0,185	Entre meses	0,44	2	0,22	1,70	0,24
	J	a	M-O	-0,279	Dentro meses	1,16	9	0,13		
	O	a	J-O	-0,464	Total	1,59	11	--		
V (mg/L)	M	a	M-J	0,50	Entre meses	0,63	2	0,32	2,45	0,14
	J	a	M-O	0,48	Dentro meses	1,17	9	0,13		
	O	a	J-O	-0,03	Total	1,80	11	--		
Zn (mg/L)	M	a	M-J	0,040	Entre meses	$5,5 \times 10^{-3}$	2	$2,8 \times 10^{-3}$	1,02	0,40
	J	a	M-O	0,050	Dentro meses	0,02	9	$2,7 \times 10^{-5}$		
	O	a	J-O	0,009	Total	0,03	11	--		
Hg ($\mu\text{g/L}$)	M	a	M-J	-0,33	Entre meses	0,26	2	0,13	0,50	0,62
	J	a	M-O	-0,30	Dentro meses	2,35	9	0,26		
	O	a	J-O	0,03	Total	2,61	11	--		

N: 4 corresponde los datos de todos los sitios de muestreo.

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** Los niveles que contienen la misma letra en una misma columna, forman un grupo de medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

***F teórico igual a 4,26 (Steel y Torrie. 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$)

GH: Grupos homogéneos

CM: Cuadrados medios

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

M: Mayo

SC: Suma de cuadrados

J: Julio

GL: Grados de libertad

O: Octubre

La Tabla 3.20 muestra los resultados con 95 % de confianza para la prueba de Duncan y el ANOVA para CIS2 con relación a los meses de muestreo; de acuerdo a estos resultados se puede asegurar con un 95 % de confianza que el Cr presenta diferencias estadísticamente significativas entre los tres meses de muestreo en el área de influencia directa, pues el valor-p es menor a 0,05 y el valor F es mayor al valor teórico (5,14).

Tabla 3.20. Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en las muestras de agua con respecto a los meses de muestreo (CIS2)

METAL	Duncan				ANOVA					
	Mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Cr (mg/L)	M	a	M-J	-0,017	Entre meses	$1,9 \times 10^{-3}$	2	$9,7 \times 10^{-4}$	11,90	0,01
	J	a	M-O	0,019*	Dentro meses	$5,3 \times 10^{-4}$	6	$8,8 \times 10^{-5}$		
	O	b	J-O	0,036*	Total	$2,5 \times 10^{-3}$	8	--		
Fe (mg/L)	M	a	M-J	0,136	Entre meses	0,47	2	0,24	1,82	0,24
	J	a	M-O	-0,404	Dentro meses	0,78	6	0,13		
	O	a	J-O	-0,540	Total	1,25	8	--		
V (mg/L)	M	a	M-J	0,89	Entre meses	0,89	2	0,44	3,36	0,10
	J	a	M-O	0,79	Dentro meses	0,79	6	0,13		
	O	a	J-O	1,68	Total	1,68	8	--		
Zn (mg/L)	M	a	M-J	0,061	Entre meses	$7,9 \times 10^{-3}$	2	$4,0 \times 10^{-3}$	1,16	0,37
	J	a	M-O	0,065	Dentro meses	0,02	6	$3,4 \times 10^{-3}$		
	O	a	J-O	0,003	Total	0,03	8	--		
Hg ($\mu\text{g/L}$)	M	a	M-J	-0,43	Entre meses	0,35	2	0,17	0,50	0,6289
	J	a	M-O	-0,40	Dentro meses	2,09	6	0,35		
	O	a	J-O	0,03	Total	2,44	8	--		

N: 3 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa (excluye al Río Itaya).

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** Los niveles que contienen la misma letra en una misma columna forman un grupo de medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

***F teórico igual a 5,14 (Steel y Torrie. 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$)

M: Mayo; J: Julio; O: Octubre

GH: Grupos homogéneos

CM: Cuadrados medios

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

SC: Suma de cuadrados

GL: Grados de libertad

3.3.3.2. Concentración de metales pesados en el agua con respecto a los sitios de muestreo

En la Tabla 3.21 se reporta la media y la desviación estándar de la concentración de metales pesados en el agua respecto a los sitios de muestreo, donde CIS1 agrupa a los cuatro sitios de muestreo y CIS2 excluye los datos correspondientes al Río Itaya porque no presentó influencia directa. Las grandes variaciones en el V y Hg se explican porque las concentraciones en las Estaciones Norte y Sur se encontraron bajo el límite de detección en alguna de las fechas de muestreo. Los datos de la Tabla 3.21 permiten definir patrones de concentración, por ejemplo para CIS1 se tiene: Fe > V > Zn > Cr > Hg.

Tabla 3.21. Concentración de metales pesados en las muestras de agua con respecto a los sitios de muestreo*

SITIO	N	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	V (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
EN	3	0,019±0,016	1,025±0,350	0,3±0,5	0,020±0,008	0,4±0,7
ES	3	0,034±0,023	0,763±0,328	0,4±0,7	0,072±0,107	0,4±0,8
L	3	0,031±0,017	1,167±0,520	< LD	0,018±0,007	< LD
RI	3	0,025±0,016	0,631±0,171	< LD	0,018±0,015	< LD
CISI*	12	0,027±0,016	0,897±0,380	0,2±0,4	0,032±0,052	0,2±0,5
CIS2**	9	0,028±0,017	0,985±0,396	0,3±0,5	0,037±0,060	0,3±0,6

*Media± DE; **DE**: Desviación estándar

N: tamaño de la muestra.

**N: 12 corresponde a los datos de todos los sitios en todas las fechas de muestreo

***N: 9 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa en todas las fechas de muestreo.

EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya

CIS: Complejo Industrial Shushufindi

LD: Límite de detección

En la Tabla 3.22 se muestra los resultados con un 95 % de confianza para la prueba de Duncan y el ANOVA con relación a los sitios de muestreo; de acuerdo a estos resultados se concluye con un 95 % de confianza que ninguno de los elementos muestran diferencias estadísticamente significativas entre las medias de la concentración entre los sitios de muestreo ya que no muestran valores-p menores a 0,05 y el valor F no es mayor al valor teórico (4,07).

Tabla 3.22. Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en las muestras de agua con respecto a los sitios de muestreo

METAL	Duncan				ANOVA					
	sitio	GH**	Contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Cr (mg/L)	EN	a	EN – ES	-0,015	Entre sitios	$3,9 \times 10^{-4}$	3	$1,3 \times 10^{-4}$	0,40	0,75
	ES	a	EN – L	-0,012						
	L	a	EN – RI	-0,005	Dentro sitios	$2,6 \times 10^{-3}$	8	$3,2 \times 10^{-4}$		
	RI	a	ES – L	0,002						
			ES – RI	0,009	Total	$3,0 \times 10^{-3}$	11	--		
			L – RI	0,007						
Fe (mg/L)	EN	a	EN – ES	0,262	Entre sitios	0,53	3	0,18	1,35	0,33
	ES	a	EN – L	-0,142						
	L	a	EN – RI	0,394	Dentro sitios	1,06	8	0,13		
	RI	a	ES – L	-0,404						
			ES – RI	0,132	Total	1,6	11	--		
			L – RI	0,536						

Tabla 3.22. Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en las muestras de agua con respecto a los sitios de muestreo (**continuación...**)

METAL	Duncan				ANOVA					
	sitio	GH**	Contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
V (mg/L)	EN	a	EN – ES	-0,13	Entre meses	0,36	3	0,12	0,67	0,60
	ES	a	EN – L	0,27						
	L	a	EN – RI	0,27	Dentro meses	1,44	8	0,18		
	RI	a	ES – L	0,40						
			ES – RI	0,40	Total	1,8	11	--		
			L – RI	0,0						
Zn (mg/L)	EN	a	EN – ES	-0,052	Entre sitios	6,4x10-3	3	2,1x10-3	0,73	0,56
	ES	a	EN – L	0,003						
	L	a	EN – RI	0,003	Dentro sitios	0,02	8	2,9x10-3		
	RI	a	ES – L	0,054						
			ES – RI	0,054	Total	0,03	11	--		
			L – RI	0,000						
Hg (μ g/L)	EN	a	EN – ES	-0,03	Entre sitios	0,52	3	0,17	0,67	0,60
	ES	a	EN – L	0,40						
	L	a	EN – RI	0,40	Dentro sitios	2,09	8	0,26		
	RI	a	ES – L	0,43						
			ES – RI	0,43	Total	2,61	11	--		
			L – RI	0,0						

GH: Grupos homogéneos

CM: Cuadrados medios

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

M: Mayo

SC: Suma de cuadrados

J: Julio

GL: Grados de libertad

O: Octubre

N:3 corresponde a los datos de las tres fechas de muestreo

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** Los niveles que contienen la misma letra en una misma columna, forman un grupo de medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

***F teórico igual a 4,07 (Steel y Torrie. 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$)

3.3.3.3. Correlación entre metales determinados en las muestras de agua

La concentración de sustancias disueltas en los cuerpos lóticos y lénticos se puede relacionar con los cambios de caudal y con el origen del afluente que alimenta a los cuerpos de agua, así: un caudal mínimo generaría una mayor concentración de sustancias disueltas ya que el agua proviene del drenaje del suelo debido a las reacciones de meteorización y de intercambio iónico; mientras que un aumento en el caudal implica una dilución de las sustancias disueltas porque el agua proviene de la precipitación, la escorrentía superficial y el drenaje de los poros grandes del suelo (Schlesinger, 2000, pp. 84, 95, 267).

Los resultados de los pares correlacionados en base al coeficiente de correlación de Pearson se encuentran en la Tabla 3.23; según estos datos, en la Estación Norte existe una correlación lineal positiva del hierro con el pH y de la precipitación con la temperatura; en la Estación Sur el pH y la temperatura se correlacionan positivamente. La Laguna de Petroindustrial muestra una correlación positiva entre el cromo con el potencial redox, y una correlación negativa de la precipitación con la conductividad; finalmente en el Río Itaya se determinó la correlación lineal entre la conductividad y el ORP. Es interesante la relación inversa que presenta la precipitación con la conductividad en la Laguna ya que esto coincide con lo reportado por Furch y Junk (1997b) quienes explican este comportamiento y lo atribuyen a una continua dilución causada por al agua lluvia y la escorrentía sobre la superficie del suelo amazónico pobre en electrolitos (p. 88, 95).

Tabla 3.23. Correlación entre parámetros determinados en el agua

SITIO DE MUESTREO	Par correlacionado	r	valor-p
Estación Norte	Fe - pH	0,999	0,029
	precipitación - temperatura	0,997	0,046
Estación Sur	pH- temperatura	0,999	0,030
Laguna de Petroindustrial	Cr - ORP	1,000	0,014
	precipitación - conductividad	-0,999	0,035
Río Itaya	conductividad - ORP	0,999	0,013

r: Coeficiente de correlación lineal

Las matrices de correlación que se reportan en el Anexo VII indican una relación inversa entre el ORP y la precipitación en todos los sitios de muestreo a excepción de la Estación Sur. La precipitación incrementa el intercambio de oxígeno desde el aire hacia los cuerpos; pero también el flujo de materia orgánica y nutrientes hacia los ríos y lagos amazónicos, donde la alta productividad y la rápida descomposición de la materia orgánica consume y agota el oxígeno (Furch y Junk, 1997b, pp. 100, 103, 108). La relación inversa entre el ORP y la precipitación indica que la productividad primaria y la cantidad de materia orgánica en los cuerpos de agua son mayores en la época de mayores lluvias. El comportamiento opuesto que presenta la estación Sur podría deberse a la evidencia de la presencia de un derrame en este sitio.

3.3.4. COMPARACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN EL AGUA CON LA NORMATIVA NACIONAL

Tabla 3.24. Normativa nacional relacionada a metales pesados en el agua

NORMATIVA		Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
TULAS*	1	1,0	0,01	-	1,0	1,0	-	-	0,05	5,0	1
	2	1,0	0,001	-	1,0	0,3	0,025	0,1	0,05	5,0	1
	3	1,0	0,001	0,05	0,02	0,3	0,025	-	-	0,18	0,2
	4	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-
	5	1,0	0,01	-	2,0	5,0	0,2	0,1	0,05	2,0	1
	6	1,0	0,05	-	0,5	1,0	0,5	10	0,05	25,0	10
RAOHE**	7	< 5	-	< 0,5	-	-	-	< 1	< 0,5	-	-
	8	-	< 0,1	-	-	-	< 2	-	-	-	< 10
RAOHE***	9	-	< 0,1	< 0,5	< 3	-	< 2	< 1	< 0,5	< 0,5	< 10
	10	5	0,1	-	0,1	0,1	0,01	0,1	0,01	0,01	10

* (Gobierno del Ecuador, 2003 pp. 264-272, 277-280)

** (Gobierno del Ecuador, 2001, pp. 34,35, 38)

*** (Gobierno del Ecuador, 1995, pp. 72, 74)

1.- Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional.

2.- Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección

3.-Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces y cálidas

4.- Límites máximos permisibles adicionales para la interpretación de la calidad de las aguas.

5.- Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola

6.- Criterios de calidad para aguas de uso pecuario

7.- Límites permisibles en el punto de descarga de efluentes (descargas líquidas)

8.- Parámetros adicionales y límites permisibles para aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados.

9.- Límites permisibles de descargas de fluidos y aguas de formación exploración, explotación, transporte y almacenamiento

10.- Límites permisibles de descargas líquidas industrialización

Las celdas en rojo corresponden a los valores a utilizarse para comparación

En el Anexo IV se presentan las tablas que se extrajeron de la normativa nacional. A partir de esta información se generó la Tabla 3.24 que presenta los límites permisibles para metales pesados en el componente agua. La comparación de los datos de la concentración de metales en las muestras de agua con los valores de la Tabla 3.24 se reporta en Tabla 3.25. Todos los elementos presentan concentraciones inferiores a los valores norma que da el RAOHE (Gobierno del Ecuador, 2001, pp. 34, 35, 38), por lo que únicamente se indica en rojo las celdas con valores superiores a los LMP que reporta TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 269-272, 277).

Tabla 3.25. Comparación de la concentración de metales pesados en el agua con los valores norma*

SITIO	MES	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
EN	M	< LD	< LD	0,014	< LD	0,819	< LD	0,9	< LD	0,015	< LD
	J	< LD	< LD	0,037	< LD	0,829	< LD	< LD	< LD	0,030	< LD
	O	< LD	< LD	0,007	< LD	1,429	< LD	< LD	< LD	0,016	1,2
ES	M	< LD	< LD	0,034	< LD	1,112	< LD	1,2	< LD	0,195	< LD
	J	< LD	< LD	0,056	< LD	0,460	< LD	< LD	< LD	0,007	1,3
	O	< LD	< LD	0,011	< LD	0,719	< LD	0,1	< LD	0,014	< LD
L	M	< LD	< LD	0,038	< LD	0,759	< LD	< LD	< LD	0,026	< LD
	J	< LD	< LD	0,044	< LD	0,991	< LD	0,1	< LD	0,015	< LD
	O	< LD	< LD	0,012	< LD	1,752	< LD	< LD	< LD	0,012	< LD
RI	M	< LD	< LD	0,024	< LD	0,774	< LD	< LD	< LD	0,011	< LD
	J	< LD	< LD	0,041	< LD	0,442	< LD	< LD	< LD	0,035	< LD
	O	< LD	< LD	0,009	< LD	0,679	< LD	0,1	< LD	0,007	< LD
TULAS*		1,0	0,001	0,05	0,02	0,3	0,025	0,1	0,05	0,18	0,2
RAOHE**		< 5	< 0,1	< 0,5	NR	NR	< 2	< 1	< 0,5	NR	< 10

*(Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 269-272, 277) Las celdas en rojo indican valores superiores al límite máximo permisible en el agua dados en TULAS

** (Gobierno del Ecuador, 2001, pp. 34, 35, 38)

EN: Estación Norte

M: Mayo

ES: Estación Sur

J: Julio

L: Laguna de Petroindustrial

O: Octubre

RI: Río Itaya

LD: límite de detección

NR: no reportado

Tabla 3.26. Razón de la concentración de metales pesados con el límite permisible*

SITIO	MES	Cr	Fe	V	Zn	Hg
Estación Norte	Mayo	0,28	2,73	9,0	0,08	< 1
	Julio	0,74	2,76	< 1	0,17	< 1
	Octubre	0,14	4,76	< 1	0,09	6,0
Estación Sur	Mayo	0,68	3,71	12,0	1,08	< 1
	Julio	1,12	1,53	< 1	0,04	6,5
	Octubre	0,22	2,40	1,0	0,08	< 1
Laguna de Petroindustrial	Mayo	0,76	2,53	< 1	0,14	< 1
	Julio	0,88	3,30	1,0	0,08	< 1
	Octubre	0,24	5,84	< 1	0,07	< 1
Río Itaya	Mayo	0,48	2,58	< 1	0,06	< 1
	Julio	0,82	1,47	< 1	0,19	< 1
	Octubre	0,18	2,26	1,0	0,04	< 1

*Las celdas en rojo indican razones superiores a la unidad y corresponden al número de veces que superan los límites máximos permisibles en el agua dados en TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003)

Para determinar el número de veces que un elemento supera al valor norma que da el TULAS se obtuvo la razón de los datos de la Tabla 3.25 con el límite permisible y se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 3.26.

De los resultados de las Tablas 3.25 y 3.26 se encontró que el cromo presenta un valor de 0,056 mg/L en la Estación Sur durante el mes de julio, esto equivale a 1,12 veces el límite máximo permisible. El hierro superó el LMP en todos los sitios y meses de muestreo con un valor máximo de 1,75 mg/L en la Laguna de Petroindustrial durante el mes de octubre lo que equivale a 5,8 veces el valor norma. El vanadio tuvo valores sobre el LMP durante el primer muestreo en la Estación Norte y Estación Sur, esta última presentó un valor de 1,2 mg/L lo que representa 12 veces el valor norma.

El zinc supera en 1,08 veces al valor norma en la Estación Sur durante el mes de julio, en los restantes sitios y fechas se encontró bajo el LMP. El mercurio en la Estación Norte durante el mes de octubre se encuentra en una concentración 6 veces el LMP, y en la Estación Sur durante el mes de julio en 6,5 veces, en los restantes meses y sitios de muestreo no presentó valores superiores a lo que indica la norma.

Se obtuvieron los promedios de las tres fechas en cada sitio de muestreo para los elementos que presentan valores superiores al LMP (Cr, Fe, V, Zn y Hg) y se comparó con la Tabla 3.24 estos resultados de muestran en la Tabla 3.27. Para determinar el número de veces que el promedio de la concentración en cada sitio supera el valor que da el TULAS se obtuvo la razón de los datos de la Tabla 3.27 con el límite permisible y se generaron los resultados que se muestran en la Tabla 3.28.

De los resultados de las Tablas 3.27 y 3.28, se encontró que el promedio de la concentración de hierro superó el LMP en todos los sitios de muestreo con un valor máximo de 1,17 mg/L en la Laguna de Petroindustrial lo que equivale a 3,9 veces el valor de norma. El vanadio está sobre el LMP en la Estación Norte con 0,3 mg/L y con 0,4 mg/L en la Estación Sur, es decir 3 y 4 veces respectivamente

el valor de norma. El mercurio en la Estación Norte se encuentra el doble del LMP, y en la Estación Sur en 2,2 veces, en los restantes sitios no presentó valores superiores a la norma. Los promedios de la concentración de zinc y de cromo no superan al valor norma.

Tabla 3.27. Comparación de la media* de la concentración de metales pesados en el agua con los valores norma**

SITIO	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	V (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
EN	0,019±0,016	1,025±0,350	0,3±0,5	0,020±0,008	0,4±0,7
ES	0,034±0,023	0,763±0,328	0,4±0,6	0,072±0,107	0,4±0,8
L	0,031±0,017	1,167±0,520	< LD	0,018±0,007	< LD
RI	0,025±0,016	0,631±0,171	< LD	0,018±0,015	< LD
TULAS**	0,05	0,3	0,1	0,18	0,2

N:3

* Media± DE; DE: Desviación estándar

** (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 269-272) Las celdas en rojo indican valores superiores a los límites máximos permisibles en el agua dados en TULAS

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

LD: límite de detección

Tabla 3.28. Razón del promedio de la concentración de metales pesados con el límite permisible en aguas *

SITIO	Cr	Fe	V	Zn	Hg
Estación Norte	0,39	3,42	3,00	0,11	2,00
Estación Sur	0,67	2,55	4,00	0,40	2,17
Laguna de Petroindustrial	0,63	3,89	0,33	0,10	< 1
Río Itaya	0,50	2,11	0,33	0,10	< 1

* Las celdas en rojo indican razones superiores a la unidad y corresponden al número de veces que superan a los límites máximos permisibles en el agua dados en TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003)

Del presente análisis se puede definir un patrón de acumulación para cada uno de los sitios de acuerdo a la concentración (mg/L) de cada elemento:

Estación Norte: Fe(1,025) > V(0,3) > Zn(0,020) > Cr(0,019) > Hg(0,0004)

Estación Sur: Fe(0,763) > V(0,4) > Zn(0,072) > Cr(0,034) > Hg(0,0004)

Laguna: Fe(1,167) > Cr(0,031) > Zn(0,018)

Río Itaya: Fe(0,631) > Cr(0,025) > Zn(0,018)

Estos patrones de concentración también se pueden obtener de la Tabla 3.21.

De acuerdo a la frecuencia (número de celdas rojas) y al número de veces que un elemento supera el LMP se puede definir una escala de contaminación de metales pesados: El agua en el área de influencia del CIS se encuentra afectado mayoritariamente por hierro, seguido en orden descendente por vanadio, mercurio, cromo y zinc. Mediante el mismo criterio se puede encontrar una escala con relación a los sitios de muestreo pues la Estación Sur presenta más elementos sobre el LMP ya que muestra valores fuera de norma en cinco de los diez elementos que se analizaron, seguida por la Estación Norte, Laguna y Río Itaya.

3.3.5. ÍNDICE DE CALIDAD DEL AGUA

El índice de calidad del agua (WQI) que se desarrolló en el año 2001 por “The Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME)” constituye una herramienta útil para evaluar el agua superficial orientada a la protección de la vida acuática (Khan, Khan, y Hall, 2005, p. 1; Panduranga y Hosmani, 2006, p. 1). El procedimiento para su obtención se detalla en el Anexo VIII.

El WQI se construye a partir de la determinación de tres parámetros (alcance, frecuencia y amplitud), los cuales se combinan para producir un valor entre 0 y 100 que representa la calidad del agua como porcentaje. Se compara este valor con la Tabla AVIII.1 que muestra un esquema de categorización del agua (Khan et al., 2005, p. 2; Panduranga y Hosmani, 2006, p. 1).

Para calcular el WQI, se tomaron como referencia a los valores dados en el TULAS; se excluyó el ORP, ya que este no se encuentra regulado por la normativa nacional. El procedimiento de cálculo se lo realizó con Excel, el ejemplo de cálculo puede verse en el Anexo VIII y los resultados para cada uno de los sitios de muestreo y las áreas compuestas (CIS1 y CIS2) se muestra en la Tabla 3.29.

Tabla 3.29. Índice de calidad del agua en los sitios de muestreo

SITIO	ALCANCE	FRECUENCIA	AMPLITUD	WQI (%)	CATEGORÍA
EN	23,1	12,8	34,2	75,1	Regular
ES	38,5	20,5	35,4	67,6	Regular
L	15,4	10,3	18,2	85,0	Buena
RI	15,4	10,3	7,84	88,4	Buena
CIS1	38,5	11,5	25,6	72,5	Regular
CIS2	38,5	12,8	30,1	70,9	Regular

WQI: Índice de calidad del agua

EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya

CIS1 corresponde a todos los puntos de muestreo.

CIS2 corresponde a todos los puntos de muestreo a excepción del Río Itaya

De los resultados del WQI en la Tabla 3.29 se concluye que la calidad del agua disminuye en el siguiente orden: Río Itaya, Laguna, Estación Norte y Estación Sur. El punto conocido como Estación Sur muestra la menor calidad del agua para la preservación de la vida acuática (67,6 %) y se categoriza como regular; el Río Itaya que constituye un sitio de influencia indirecta muestra la mayor calidad del agua (88,4 %) y se califica como buena.

Al asociar los sitios de muestreo se obtuvo un WQI igual a 72,5 % para el área total de estudio (CIS1) y un WQI de 70,9 % para el área de influencia directa (CIS2), de acuerdo a estos valores el agua se puede clasificar como regular, lo que indica que en el campo Shushufindi, el agua presenta daño o amenaza ocasional y las condiciones del cuerpo de agua difieren algunas veces de los niveles naturales o deseables.

3.4. CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LAS MUESTRAS DE SEDIMENTOS

Del proceso descrito en el numeral 2.2.5.2. se obtuvieron doce muestras de sedimentos, correspondientes a los cuatro sitios en las tres fechas de muestreo. De la preparación y determinación de metales pesados indicados en el numeral 2.4 se obtuvieron 50 mL de muestra digerida a partir de 2 porciones de $0,25 \pm 0,0001$ g de muestra seca y se determinaron las concentraciones en mg/L

para los diez metales pesados según se indica en el numeral 2.4.3. Estos datos se procesaron para determinar la concentración en relación de pesos en base húmeda y base seca.

3.4.1. HUMEDAD DE LA MUESTRA DE SEDIMENTOS

Las muestras de sedimentos que se molieron como se indica en 2.4.1.2. se utilizaron para determinar la presencia de humedad restante del secado ambiental para calcular la concentración en base seca. La determinación de humedad se realizó de acuerdo a lo expuesto en el numeral 2.4.1.3. Los resultados se presentan en Tabla 3.30 y el ejemplo de cálculo se presenta en el Anexo IX.

Tabla 3.30. Humedad en sedimentos*

SITIO	MES	HUMEDAD (%)
Estación Norte	Mayo	3,61
	Julio	2,40
	Octubre	1,25
Estación Sur	Mayo	4,63
	Julio	4,04
	Octubre	1,87
Laguna de Petroindustrial	Mayo	4,24
	Julio	4,37
	Octubre	1,64
Río Itaya	Mayo	5,47
	Julio	4,23
	Octubre	0,99

* valores únicos

3.4.2. DIGESTIÓN ÁCIDA DE SEDIMENTOS

El proceso de digestión ácida se describe en el numeral 2.4.2. debido a que se requerían 50 mL de solución de muestra digerida para la determinación analítica, se utilizaron dos porciones de $0,25 \pm 0,0001$ g de cada muestra y el proceso de digestión se realizó por separado. Los pesos individuales que se tomaron para la digestión ácida y el peso total usado en los cálculos se reportan en la Tabla 3.31.

El tiempo óptimo de calentamiento en microondas se determinó en 6,5 minutos y se explica en el Anexo X.

Tabla 3.31. Pesos de muestra tomados para la digestión ácida de sedimentos.

CÓDIGO	Peso i	MES DE MUESTREO		
		Mayo	Julio	Octubre
EN	Peso1	0,2508	0,2516	0,2501
	Peso2	0,2502	0,2503	0,2505
	Total	0,5010	0,5019	0,5006
ES	Peso1	0,2512	0,2515	0,2510
	Peso2	0,2517	0,2512	0,2518
	Total	0,5029	0,5027	0,5028
ES'	Peso1	-	0,2514	-
	Peso2	-	0,2506	-
	Total	-	0,5020	-
L	Peso1	0,2512	0,2502	0,2508
	Peso2	0,2520	0,2509	0,2500
	Total	0,5032	0,5011	0,5008
L'	Peso1	-	-	0,2500
	Peso2	-	-	0,2513
	Total	-	-	0,5013
RI	Peso1	0,2519	0,2508	0,2510
	Peso2	0,2511	0,2504	0,2519
	Total	0,5030	0,5012	0,5029
RI'	Peso1	0,2503	-	-
	Peso2	0,2513	-	-
	Total	0,5016	-	-

EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna; RI: Río Itaya

3.4.3. RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES ANALÍTICAS EN MUESTRAS DE SEDIMENTOS

Del proceso de digestión ácida que se indica en el numeral 2.4.2 se obtuvieron seis muestras en cada fecha de muestreo, entre las cuales estaba un duplicado y el blanco de reactivo; en las tres campañas se obtuvo un total de 18 muestras que fueron analizadas por espectroscopía de absorción atómica como se indica en 2.4.3; los resultados de las determinaciones analíticas se presentan en las

Tablas AXI.1, AXI.2 y AXI.3. Los datos se procesaron para determinar las concentraciones de metales pesados en base húmeda y base seca, estos resultados se presentan en las Tablas 3.32, 3.33 y 3.34 para el primer, segundo y tercer muestreo, respectivamente; un ejemplo de cálculo se presenta en el Anexo XII

Tabla 3.32. Concentración* de metales pesados en sedimentos del muestreo I**

Base	Sitio	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg
Base húmeda	EN	169,66	1,80	11,68	25,05	30333,63	22,75	89,82	17,96	76,55	< LD
	ES	129,25	1,39	13,82	28,34	30716,15	18,39	109,37	11,93	45,14	< LD
	L	9,94	1,49	13,32	45,41	48036,86	26,73	198,73	24,84	51,77	< LD
	RI***	169,21	1,69	19,81	24,24	35531,48	25,78	89,62	14,43	61,07	< LD
Base seca	EN	176,01	1,86	12,11	25,99	31469,37	23,61	93,18	18,64	79,41	< LD
	ES	135,53	1,46	14,49	29,71	32208,73	19,29	114,68	12,51	47,33	< LD
	L	10,38	1,56	13,90	47,42	50162,82	27,91	207,52	25,94	54,06	< LD
	RI***	179,00	1,79	20,95	25,64	37587,10	27,27	94,80	15,27	64,60	< LD

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

** 06 al 07 de mayo

***N:2, todos los demás valores son únicos

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

LD: Límite de detección

Tabla 3.33. Concentración* de metales pesados en sedimentos del muestreo II**

Base	Sitio	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg
Base húmeda	EN	119,55	1,69	9,56	29,59	32714,68	18,83	119,55	15,94	65,95	< LD
	ES***	154,27	1,39	21,55	39,41	30272,34	28,17	213,99	13,44	63,60	< LD
	L	9,98	1,40	14,67	47,69	50178,61	28,34	219,52	23,95	47,89	< LD
	RI	169,59	1,89	19,75	24,64	33857,74	26,84	109,74	13,97	55,67	< LD
Base seca	EN	122,48	1,73	9,80	30,31	33517,87	19,29	122,48	16,33	67,57	< LD
	ES***	160,76	1,45	22,45	41,07	31545,47	29,35	222,99	14,00	66,28	< LD
	L	10,43	1,46	15,34	49,87	52470,98	29,63	229,55	25,04	50,08	< LD
	RI	177,08	1,98	20,62	25,73	35352,92	28,02	114,58	14,58	58,12	< LD

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

** 22 al 23 de julio

***N:2, todos los demás valores son únicos

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

LD: Límite de detección

Tabla 3.34. Concentración* de metales pesados en sedimentos del muestreo III**

Base	Sitio	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg
Base húmeda	EN	109,87	1,40	10,39	26,97	41487,71	15,58	149,82	12,98	62,03	< LD
	ES	288,39	1,49	22,27	24,56	45980,01	16,31	159,11	10,94	60,86	< LD
	L***	9,98	1,50	14,07	45,65	49907,59	17,71	234,51	20,46	52,04	< LD
	RI	89,48	1,49	22,97	21,47	32548,72	17,70	139,19	16,90	52,59	< LD
Base seca	EN	111,26	1,42	10,52	27,31	42014,70	15,78	151,72	13,15	62,81	< LD
	ES	293,87	1,52	22,70	25,03	46853,92	16,62	162,13	11,15	62,02	< LD
	L***	10,15	1,52	14,30	46,41	50738,59	18,01	238,41	20,80	52,91	< LD
	RI	90,38	1,51	23,20	21,69	32874,16	17,87	140,58	17,07	53,12	< LD

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

**28 de octubre

***N:2, todos los demás valores son únicos

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

LD: Límite de detección

Para la discusión de los análisis posteriores se utilizarán los datos en base seca, ya que la normativa nacional que se utilizó presenta los límites para el sedimento en base seca. De las Tablas 3.32, 3.33 y 3.34 se extrajeron los datos en base seca y se construyó la Tabla 3.35.

Tabla 3.35. Concentración* de metales pesados en sedimentos reportada en base seca

SITIO	MES	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg
EN	M	176,01	1,86	12,11	25,99	31469,37	23,61	93,18	18,64	79,41	< LD
	J	122,48	1,73	9,80	30,31	33517,87	19,29	122,48	16,33	67,57	< LD
	O	111,26	1,42	10,52	27,31	42014,70	15,78	151,72	13,15	62,81	< LD
ES	M	135,53	1,46	14,49	29,71	32208,73	19,29	114,68	12,51	47,33	< LD
	J	160,76	1,45	22,45	41,07	31545,47	29,35	222,99	14,00	66,28	< LD
	O	293,87	1,52	22,70	25,03	46853,92	16,62	162,13	11,15	62,02	< LD
L	M	10,38	1,56	13,90	47,42	50162,82	27,91	207,52	25,94	54,06	< LD
	J	10,43	1,46	15,34	49,87	52470,98	29,63	229,55	25,04	50,08	< LD
	O	10,15	1,52	14,30	46,41	50738,59	18,01	238,41	20,80	52,91	< LD
RI	M	179,00	1,79	20,95	25,64	37587,10	27,27	94,80	15,27	64,60	< LD
	J	177,08	1,98	20,62	25,73	35352,92	28,02	114,58	14,58	58,12	< LD
	O	90,38	1,51	23,20	21,69	32874,16	17,87	140,58	17,07	53,12	< LD

EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya

M: Mayo; J: Julio; O: Octubre

LD: Límite de detección

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

De los datos de la Tabla 3.35, es particularmente notoria la tendencia de la concentración de bario en la Laguna a mantenerse constante entre 10,15 mg/kg y 10,38 mg/kg; de todos los sitios la Laguna presenta el mínimo valor de Ba en el mes de octubre y la máxima concentración (293 mg/kg) se encuentra en la Estación Sur en el tercer muestreo. El cadmio muestra la concentración menor (1,42 mg/kg) en la Estación Norte en el tercer muestreo y el máximo valor (1,98 mg/kg) en el segundo muestreo en el Río Itaya.

La concentración de cromo muestra su máximo valor (23,20 mg/kg) en octubre en el Río Itaya y el mínimo (9,80) en la Estación Norte en julio. Los máximos de cobre (49,87 mg/kg), hierro (52 470,98 mg/kg) y níquel (29,63 mg/kg) coinciden en la Laguna durante el segundo muestreo. El vanadio tiene un máximo de 238,4 mg/kg en la Laguna en octubre y un mínimo de 93,18 mg/kg en la Estación Norte en el primer muestreo.

El máximo valor (25,94 mg/kg) para el plomo se encuentra en la Laguna en el primer muestreo y el mínimo (11,15 mg/kg) en la Estación Sur en el mes de octubre. El zinc tiene el valor más alto en mayo en la Estación Norte, y el mínimo en la Estación Sur también en el primer muestreo.

Todos los valores de mercurio se encontraron bajo el LD, posiblemente debido a la formación de metil-mercurio en ambientes anóxicos lo que impide su deposición en los sedimentos. Este comportamiento es similar al que presentó en el Río Puyango en puntos de influencia minera con baja o nula concentración de cianuro y opuesto al que se encontró en áreas de influencia directa de la actividad minera donde se alcanzó hasta 400 ppb de mercurio en los sedimentos y se lo atribuyó al efecto tóxico del cianuro sobre las bacterias de metilación (Betancourt et al., 2012, pp. 126, 127; Guimaraes et al., 2011, pp. 5027, 5029).

Es importante notar que de los nueve elementos que tienen valores sobre el LD, cinco (Cu, Fe, Ni, V y Pb) presentan el máximo valor de concentración en la Laguna de Petroindustrial, ya que la presencia de estos elementos se asocia con las descargas de refinerías, los desechos de perforación y los combustibles fósiles (Fuge, 2005, p. 49; Speight, 2007, pp. 192-193, 382; IESC, 2000, p. 28).

3.4.4. LÍMITES DE DETECCIÓN PARA LAS MUESTRAS DE SEDIMENTOS

Para el cálculo del límite de detección del método (LD) se usó el criterio dado por AOAC (2007) en el capítulo 9 (pp. 19, 22). Se obtuvieron tres datos para cada elemento en el blanco de reactivo, estos datos se indican en la Tabla 3.36 posteriormente mediante Excel se obtuvieron las desviaciones estándar de estos datos. El LD del método se definió como tres veces el valor de la desviación estándar o igual al límite de detección del equipo para aquellos elementos con valores que no presentaron valores superiores al límite detectable.

Tabla 3.36. Concentración de metales pesados en el blanco de reactivo de sedimentos

Dato	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
Dato1	<0,1	0,008	<0,001	0,026	0,057	0,013	<0,1	<0,01	0,131	<0,1
Dato2	<0,1	0,009	<0,001	0,025	0,110	0,015	<0,1	<0,01	0,233	<0,1
Dato3	<0,1	0,007	<0,001	0,022	0,125	0,011	<0,1	<0,01	0,145	<0,1
DE	ND	0,001	ND	0,002	0,036	0,002	ND	ND	0,055	ND

DE: Desviación estándar

ND: no determinado

En sedimentos se obtuvo el límite de detección (LD) en relación de masa/volumen, este LD se transformó a la relación peso/peso; para lo cual se aplicó el mismo cálculo que se empleó para determinar la concentración de las muestras como relación de pesos (AOAC, 2007, pp.9:19, 22).

Los resultados de los límites de detección para las muestras de sedimentos se presentan en la Tabla 3.37.

Tabla 3.37. Límites de detección en sedimentos

LD	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg
LD*	0,1	0,003	0,001	0,006	0,107	0,006	0,1	0,01	0,166	0,1
LD**	10	0,3	0,1	0,624	10,72	0,6	10	1	16,59	10

* Expresado en mg/L excepción del Hg que se expresa en µg/L

** Expresado en mg/kg excepción del Hg que se expresa en µg/kg

LD: Límite de detección

3.4.5. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS

A partir de los datos de las tres fechas de muestreo que se reporta en Tabla 3.35 para las muestras en base seca, se obtuvieron los valores de las medias y desviación estándar de la concentración de metales pesados en sedimentos. También se realizó un ANOVA y la prueba de rangos múltiples de Duncan para determinar si existen diferencias significativas tanto entre los meses como entre los sitios de muestreo. Se determinó además el coeficiente de correlación lineal de Pearson para determinar si existe alguna correlación entre los nueve metales que presentan valores sobre el LD.

3.4.5.1. Concentración de metales pesados en sedimentos respecto a los meses de muestreo

En la Tabla 3.38 se reportan la media y la desviación estándar de la concentración de metales pesados en sedimentos para cada uno de los meses de muestreo tanto para el área total de estudio (CIS1); como para el área de influencia directa (CIS2). El área CIS1 corresponde a los cuatro sitios de muestreo que conforman el área total de estudio, mientras que para el área CIS2 se excluyen los datos correspondientes al Río Itaya por que este sitio no presenta influencia directa.

Los resultados con 95 % de confianza para la prueba de Duncan y del ANOVA con respecto a los meses de muestreo para CIS1 y CIS2 se encuentran en la Tabla 3.39 y en la Tabla 3.40, respectivamente.

Con base a los resultados de la Tabla 3.39 se concluye que el Ni presenta diferencias significativas entre los meses de muestreo, particularmente con el mes de octubre en el área total (CIS1), pues el valor-p es menor a 0,05, el valor F es mayor al valor teórico (4,26) y la prueba de Duncan indica que en octubre existen diferencias significativas con los otros dos meses de muestreo.

Tabla 3.38. Concentración de metales pesados en sedimentos con respecto a los meses de muestreo*

ÁREA	MES	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
CIS1**	M	125,23±79,09	1,67±0,19	15,37±3,86	32,19±10,32	3,79x10 ⁴ ±8,64 x10 ⁴	24,52±3,97	127,55±54,21	18,09±5,80	61,35±13,98
	J	117,69±75,08	1,66±0,25	17,05±5,70	36,75±10,86	3,82 x10 ⁴ ±9,63 x10 ⁴	26,57±4,91	172,40±62,34	17,49±5,13	60,51±8,11
	O	126,42±119,84	1,49±0,05	17,68±6,28	30,11±11,11	4,31 x10 ⁴ ±7,71 x10 ⁴	17,07±1,06	173,21±44,35	15,54±4,28	57,71±5,44
CIS2***	M	107,31±86,35	1,63±0,21	13,50±1,24	34,37±11,45	3,79 x10 ⁴ ±1,06 x10 ⁴	23,60±4,31	138,46±60,77	19,03±6,73	60,27±16,92
	J	97,89±78,12	1,55±0,16	15,86±6,34	40,42±9,80	3,92 x10 ⁴ ±1,16 x10 ⁴	26,09±5,89	191,67±60,01	18,46±5,82	61,31±9,74
	O	138,43±143,80	1,49±0,06	15,84±6,23	32,92±11,74	4,65 x10 ⁴ ±4,37 x10 ⁴	16,80±1,13	184,09±47,33	15,03±5,09	59,25±5,50

*Media± DE; **DE**: Desviación estándar

****N**: 4 corresponde a los datos de todos los sitios en cada fecha de muestreo(incluye al Río Itaya)

*****N**: 3 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa en cada fecha de muestreo.

CIS: Complejo Industrial Shushufindi

M: Mayo

J: Julio

O: Octubre

Tabla 3.39. Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en sedimentos con respecto a los meses de muestreo (CIS1)

METAL	Duncan				ANOVA					
	Mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Ba (mg/kg)	M	a	M-J	7,54	Entre meses	179,28	2	89,64	0,01	0,99
	J	a	M-O	-1,19	Dentro meses	78763,20	9	8751,47		
	O	a	J-O	-8,73	Total	78942,50	11	--		
Cd (mg/kg)	M	a	M-J	0,01	Entre meses	0,078	2	0,039	1,15	0,36
	J	a	M-O	0,18	Dentro meses	0,307	9	0,034		
	O	a	J-O	0,17	Total	0,385	11	--		
Cr (mg/kg)	M	a	M-J	-1,69	Entre meses	11,46	2	5,73	0,20	0,82
	J	a	M-O	-2,31	Dentro meses	260,53	9	28,95		
	O	a	J-O	-0,63	Total	271,98	11	--		
Cu (mg/kg)	M	a	M-J	-4,56	Entre meses	92,19	2	46,09	0,40	0,68
	J	a	M-O	2,08	Dentro meses	1043,60	9	115,96		
	O	a	J-O	6,64	Total	1135,78	11	--		
Fe (mg/kg)	M	a	M-J	-364,81	Entre meses	$6,91 \times 10^7$	2	$3,46 \times 10^7$	0,46	0,65
	J	a	M-O	-5263,34	Dentro meses	$6,80 \times 10^8$	9	$7,56 \times 10^7$		
	O	a	J-O	-4898,53	Total	$7,49 \times 10^8$	11	--		
Ni (mg/kg)	M	a	M-J	-2,05	Entre meses	200,06	2	100,03	7,32	0,01
	J	a	M-O	7,45*	Dentro meses	122,91	9	13,66		
	O	b	J-O	9,50*	Total	322,96	11	--		
V (mg/kg)	M	a	M-J	-44,86	Entre meses	5463,89	2	2731,95	0,93	0,43
	J	a	M-O	-45,66	Dentro meses	26375,70	9	2930,63		
	O	a	J-O	-0,81	Total	31839,60	11	--		
Pb (mg/kg)	M	a	M-J	0,60	Entre meses	14,20	2	7,09905	0,27	0,77
	J	a	M-O	2,55	Dentro meses	234,98	9	26,1094		
	O	a	J-O	1,95	Total	249,18	11	--		
Zn (mg/kg)	M	a	M-J	0,84	Entre meses	29,03	2	14,51	0,15	0,86
	J	a	M-O	3,64	Dentro meses	872,71	9	96,97		
	O	a	J-O	2,80	Total	901,74	11	--		

GH: Grupos homogéneos

CM: Cuadrados medios

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

M: Mayo

SC: Suma de cuadrados

J: Julio

GL: Grados de libertad

O: Octubre

N: 4 corresponde a los datos de todos los sitios de muestreo.

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** Los niveles que contienen la misma letra en una misma columna, forman un grupo de medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

***F teórico igual a 4,26 (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$)

La Tabla 3.40 muestra los resultados con 95 % de confianza para la prueba de Duncan y el ANOVA para CIS2 con relación a los meses de muestreo; de acuerdo a estos resultados se puede asegurar con un 95 % de confianza que el Ni presenta una diferencia estadísticamente significativa entre octubre y julio,

aunque el ANOVA no muestra diferencias estadísticamente significativas entre los tres meses de muestreo en el área de influencia directa, el valor-p no es menor a 0,05 y el valor F es menor al valor teórico (5,14).

Tabla 3.40. Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en sedimentos con respecto a los meses de muestreo (CIS2)

METAL	Duncan				ANOVA					
	Mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Ba (mg/kg)	M	a	M-J	9,42	Entre meses	2 700,35	2	1 350,17	0,12	0,89
	J	a	M-O	-31,12	Dentro meses	68 473,6	6	11 412,3		
	O	a	J-O	-40,54	Total	71 174,0	8	--		
Cd (mg/kg)	M	a	M-J	0,077	Entre meses	0,030	2	0,015	0,60	0,58
	J	a	M-O	0,141	Dentro meses	0,148	6	0,025		
	O	a	J-O	0,063	Total	0,178	8	--		
Cr (mg/kg)	M	a	M-J	-2,36	Entre meses	11,04	2	5,52	0,21	0,82
	J	a	M-O	-2,34	Dentro meses	161,30	6	26,88		
	O	a	J-O	0,023	Total	172,34	8	--		
Cu (mg/kg)	M	a	M-J	-6,05	Entre meses	94,98	2	47,49	0,39	0,69
	J	a	M-O	1,46	Dentro meses	729,99	6	121,66		
	O	a	J-O	7,50	Total	824,96	8	--		
Fe (mg/kg)	M	a	M-J	-1231,13	Entre meses	$1,29 \times 10^8$	2	$6,47 \times 10^7$	0,73	0,52
	J	a	M-O	-8588,76	Dentro meses	$5,29 \times 10^8$	6	$8,82 \times 10^7$		
	O	a	J-O	-7357,63	Total	$6,59 \times 10^8$	8	--		
Ni (mg/kg)	M	a b	M-J	-2,49	Entre meses	138,73	2	69,37	3,81	0,09
	J	a	M-O	6,80	Dentro meses	109,14	6	18,19		
	O	b	J-O	9,29*	Total	247,88	8	--		
V (mg/kg)	M	a	M-J	-53,21	Entre meses	4971,0	2	2 485,50	0,78	0,50
	J	a	M-O	-45,63	Dentro meses	19 068,9	6	3 178,14		
	O	a	J-O	7,59	Total	24 039,9	8	--		
Pb (mg/kg)	M	a	M-J	0,57	Entre meses	28,06	2	14,03	0,40	0,69
	J	a	M-O	4,00	Dentro meses	210,00	6	35,00		
	O	a	J-O	3,43	Total	238,05	8	--		
Zn (mg/kg)	M	a	M-J	-1,04	Entre meses	6,39	2	3,20	0,02	0,98
	J	a	M-O	1,02	Dentro meses	822,89	6	137,15		
	O	a	J-O	2,06	Total	829,29	8	--		

GH: Grupos homogéneos

CM: Cuadrados medios

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

M: Mayo

SC: Suma de cuadrados

J: Julio

GL: Grados de libertad

O: Octubre

N: 3 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa (excluye al Río Itaya).

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** Los niveles que contienen la misma letra en una misma columna, forman un grupo de medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

***F teórico igual a 5,14 (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$)

3.4.5.2. Concentración de metales pesados en sedimentos respecto a los sitios de muestreo

La Tabla 3.41 muestra la media con la desviación estándar de la concentración de metales pesados en los sedimentos con relación a los sitios de muestreo tanto para cada uno de los sitios como para las áreas compuestas, donde CIS1 agrupa a los cuatro sitios de muestreo y CIS2 excluye los datos correspondientes al Río Itaya porque no presenta influencia directa. A partir de los datos de la Tabla 3.41, también se puede definir patrones de concentración para cada uno de los sitios; por ejemplo para el área CIS1 se tiene: Fe>V>Ba>Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd.

En la Tabla 3.42 se muestra los resultados con un 95 % de confianza para la prueba de Duncan y el ANOVA con relación a los sitios de muestreo; de acuerdo a estos resultados se concluye con un 95 % de confianza que de los nueve elementos que se reportan, tres (Cd, Ni y Zn) no presentan diferencias estadísticamente significativas entre las medias de la concentración entre los sitios de muestreo, mientras que los seis restantes (Ba, Cr, Cu, Fe, V y Pb) muestran valores-p menores a 0,05 y el valor F es mayor al valor teórico (4,07).

La prueba de Duncan indica que la Laguna de Petroindustrial presenta diferencias estadísticamente significativas con los restantes sitios de muestreo en los elementos Ba, Cr, Cu, Fe, V y Pb. Aparte de la Laguna únicamente la Estación Norte muestra diferencia significativa para el Cr. Según el ANOVA el Zn no presenta diferencias estadísticamente significativas, pero la prueba de Duncan indica una diferencia significativa entre la Estación Norte y la Laguna.

Los resultados de todos los parámetros estadísticos que se determinaron con respecto a los meses y los sitios de muestreo, así como el ejemplo de cálculo se muestran en el Anexo XIII.

Tabla 3.41. Concentración de metales pesados en las muestras sedimentos con respecto a los sitios de muestreo*

SITIO	N	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
EN	3	136,58±34,60	1,67±0,23	10,81±1,19	27,87±2,22	35 667,3±5 591,61	19,56±3,92	122,46±29,27	16,04±2,76	69,93±8,55
ES	3	196,72±85,07	1,48±0,04	19,88±4,67	31,94±8,25	36 869,4±8 653,23	21,75±6,72	166,60±54,29	12,55±1,43	58,54±9,94
L	3	10,32±0,15	1,51±0,05	14,52±0,74	47,90±1,78	51 124,1±1 201,41	25,18±6,27	225,16±15,90	23,93±2,75	52,35±2,05
RI	3	148,82±50,62	1,76±0,24	21,59±1,40	24,35±2,31	35 271,4±2 357,53	24,39±5,66	116,65±22,96	15,64±1,29	58,62±5,76
CIS1**	12	123,11±84,71	1,61±0,19	16,70±4,97	33,02±10,16	39 733,1±8 254,33	22,72±5,42	157,72±53,80	17,04±4,76	59,86±9,05
CIS2***	9	114,54±94,32	1,55±0,15	15,07±4,64	35,90±10,15	41 220,3±9 074,22	22,17±5,57	171,41±54,82	17,51±5,45	60,27±10,18

*Media± DE; DE: Desviación estándar

N: tamaño de la muestra.

**N: 12 corresponde a los datos de todos los sitios en todas las fechas de muestreo

***N: 9 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa en todas las fechas de muestreo.

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

CIS: Complejo Industrial Shushufindi

Tabla 3.42. Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en sedimentos con respecto a los sitios de muestreo

METAL	Duncan				ANOVA					
	sitio	GH**	Contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Ba (mg/kg)	EN	a	EN – ES	-60,14	Entre sitios	56 947,7	3	18 982,60	6,90	0,01
	ES	a	EN – L	126,26*						
	L	b	EN – RI	-12,24	Dentro sitios	21 994,8	8	2 749,35		
	RI	a	ES – L	186,40*						
			ES – RI	47,90	Total	78 942,5	11			
			L – RI	-138,50*						
Cd (mg/kg)	EN	a	EN – ES	0,194	Entre sitios	0,158	3	0,053	1,86	0,22
	ES	a	EN – L	0,159						
	L	a	EN – RI	-0,087	Dentro sitios	0,227	8	0,028		
	RI	a	ES – L	-0,036						
			ES – RI	-0,281	Total	0,385	11			
			L – RI	-0,245						
Cr (mg/kg)	EN	a	EN – ES	-9,07*	Entre sitios	220,55	3	73,52	11,43	0,00
	ES	b	EN – L	-3,71						
	L	a	EN – RI	-10,78*	Dentro sitios	51,44	8	6,43		
	RI	b	ES – L	5,37*						
			ES – RI	-1,71	Total	271,98	11	--		
			L – RI	-7,08*						
Cu (mg/kg)	EN	a	EN – ES	-4,07	Entre sitios	972,84	3	324,28	15,92	0,00
	ES	a	EN – L	-20,03*						
	L	b	EN – RI	3,52	Dentro sitios	162,94	8	20,37		
	RI	a	ES – L	-15,96*						
			ES – RI	7,585	Total	1135,78	11			
			L – RI	23,55*						
Fe (mg/kg)	EN	a	EN – ES	-1 202,06	Entre sitios	5,23x10 ⁸	3	1,74x10 ⁸	6,17	0,02
	ES	a	EN – L	-15 456,8*						
	L	b	EN – RI	395,92	Dentro sitios	2,26x10 ⁸	8	2,83x10 ⁷		
	RI	a	ES – L	-14 254,8*						
			ES – RI	1 597,98	Total	7,49x10 ⁸	11			
			L – RI	15 852,7*						
Ni (mg/kg)	EN	a	EN – ES	-2,19	Entre meses	59,36	3	19,79	0,60	0,63
	ES	a	EN – L	-5,63						
	L	a	EN – RI	-4,83	Dentro meses	263,60	8	32,95		
	RI	a	ES – L	-3,43						
			ES – RI	-2,64	Total	322,96	11			
			L – RI	0,79						
V (mg/kg)	EN	a	EN – ES	-44,14	Entre meses	22 668,90	3	7 556,30	6,59	0,01
	ES	a b	EN – L	-102,70*						
	L	b	EN – RI	5,81	Dentro meses	9 169,06	8	1 146,13		
	RI	a	ES – L	-58,56						
			ES – RI	49,95	Total	31 837,90	11			
			L – RI	108,50*						
Pb (mg/kg)	EN	a	EN – ES	3,49	Entre sitios	211,53	3	70,51	14,98	0,00
	ES	a	EN – L	-7,89*						
	L	b	EN – RI	0,40	Dentro sitios	37,66	8	4,71		
	RI	a	ES – L	-11,37*						
			ES – RI	-3,09	Total	249,18	11			
			L – RI	8,29*						

Tabla 3.42. Prueba de Duncan y ANOVA para la concentración de metales pesados en sedimentos con respecto a los sitios de muestreo (**continuación...**)

METAL	Duncan				ANOVA					
	sitio	GH**	Contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Zn (mg/kg)	EN	a	EN – ES	11,39	Entre sitios	483,39	3	161,13	3,08	0,09
	ES	a b	EN – L	17,58*						
	L	b	EN – RI	11,32	Dentro sitios	418,35	8	52,29		
	RI	a b	ES – L	6,19						
			ES – RI	-0,07	Total	901,74	11			
			L – RI	-6,27						

GH: Grupos homogéneos

CM: Cuadrados medios

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

M: Mayo

SC: Suma de cuadrados

J: Julio

GL: Grados de libertad

O: Octubre

N:3 corresponde a los datos de las tres fechas de muestreo

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** Los niveles que contienen la misma letra en una misma columna, forman un grupo de medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

***F teórico igual a 4,07 de Steel y Torrie (1988)

**** Valores menores a 0,05 indican una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$)

3.4.6. CORRELACIÓN ENTRE METALES DETERMINADOS EN LAS MUESTRAS DE SEDIMENTOS

Según Rosas (2001) la correlación entre metales indica que podrían tener un origen de procedencia común (p. 97). Para determinar si existe alguna correlación entre los metales pesados que se determinaron en los sedimentos se encontraron los coeficientes de correlación lineal de Pearson (r). Los resultados de los pares que se estudian se encuentran en la Tabla 3.43 y las matrices de correlación para cada uno de los sitios de muestreo se encuentran en el Anexo XIV.

Según los resultados de la Tabla 3.43 en la Estación Norte existe una correlación lineal negativa entre el Ni y el V; en la Estación Sur los elementos Cd y Fe se correlacionan positivamente. Los elementos que se correlacionan linealmente en los sedimentos de la Laguna de Petroindustrial son el Ba con el Ni, el Cd con el Zn y el Cr con el Fe mediante una correlación positiva, mientras que Zn se correlaciona negativamente con el Cr y el Fe. En el Río Itaya se encontró que el Ni se correlaciona positivamente con el Cu y negativamente con

el Cr, también se encontró que el Fe y el V se correlacionan negativamente mientras que el Ba y Cu lo hacen positivamente.

Tabla 3.43. Correlación entre metales pesados presentes en sedimentos

SITIO DE MUESTREO	Par correlacionado	R	valor-p
Estación Norte	Ni - V	-0,998	0,037
Estación Sur	Cd - Fe	0,998	0,044
Laguna de Petroindustrial	Ba - Ni	0,997	0,050
	Cd - Zn	0,997	0,048
	Cr - Fe	1,000	0,020
	Cr - Zn	-1,000	0,008
	Fe - Zn	-0,999	0,028
Río Itaya	Ba - Cu	0,999	0,024
	Cr - Ni	-0,999	0,033
	Cu - Ni	0,999	0,030
	Fe - V	-0,999	0,031

N: 3

r: Coeficiente de correlación lineal

3.4.7. COMPARACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS CON LA NORMATIVA NACIONAL

Tabla 3.44. Normativa Nacional relacionada a metales pesados en suelos*

NORMATIVA		Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Hg (mg/kg)
TULAS**	1	200	0,5	20	30	-	20	25	25	60	0,1
	2	750	2	65	63	-	50	130	100	200	0,8
RAOHE***	3	-	< 1	-	-	-	<40	-	<80	-	-

* Las celdas en rojo corresponden a los valores a utilizarse para comparación

** (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 313-316)

*** (Gobierno del Ecuador, 2001, p. 36)

1.- Criterios de Calidad de Suelo, concentraciones en base seca.

2.- Criterios de Remediación o Restauración del suelo para uso agrícola, concentraciones en base seca

3.- Límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarbúrfica, incluidas las estaciones de servicios en ecosistemas sensibles, concentraciones en base seca

En el Anexo IV se presentan las Tablas extraídas de la normativa nacional. A partir de esta información se generó la Tabla 3.44 que presenta los límites permisibles para metales pesados en el componente suelo. La comparación de los datos de las

muestras de sedimentos de la Tabla 3.35 con los valores de la Tabla 3.44 se reporta y discute en el numeral 3.4.7.1.

3.4.7.1. Concentración de metales pesados en sedimentos comparada con los límites dados en el TULAS

Tabla 3.45. Comparación de la concentración de metales pesados en sedimentos con los límites dados en el TULAS* (base seca)

SITIO	MES	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Hg (µg/kg)
EN	M	176,01	1,86	12,11	25,99	23,61	93,18	18,64	79,41	< LD
	J	122,48	1,73	9,80	30,31	19,29	122,48	16,33	67,57	< LD
	O	111,26	1,42	10,52	27,31	15,78	151,72	13,15	62,81	< LD
ES	M	135,53	1,46	14,49	29,71	19,29	114,68	12,51	47,33	< LD
	J	160,76	1,45	22,45	41,07	29,35	222,99	14,00	66,28	< LD
	O	293,87	1,52	22,70	25,03	16,62	162,13	11,15	62,02	< LD
L	M	10,38	1,56	13,90	47,42	27,91	207,52	25,94	54,06	< LD
	J	10,43	1,46	15,34	49,87	29,63	229,55	25,04	50,08	< LD
	O	10,15	1,52	14,30	46,41	18,01	238,41	20,80	52,91	< LD
RI	M	179,00	1,79	20,95	25,64	27,27	94,80	15,27	64,60	< LD
	J	177,08	1,98	20,62	25,73	28,02	114,58	14,58	58,12	< LD
	O	90,38	1,51	23,20	21,69	17,87	140,58	17,07	53,12	< LD
TULAS*		200	0,5	20	30	20	25	25	60	100

* (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 313-314) Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

LD: Límite de detección

Las celdas en rojo indican valores superiores a los límites dados como criterio de calidad del suelo

El TULAS regula nueve de los diez elementos analizados en el presente estudio; por lo que en Tabla 3.45 se excluye al hierro que es el elemento no regulado por esta norma.

En la Tabla 3.45, se observa que todos los metales analizados presentan valores superiores a lo normado en al menos una fecha de muestreo; el único que no supera el límite máximo permisible es el mercurio que se encuentra bajo el límite de detección.

Al obtener los promedios de los elementos que superan los límites máximos permitidos por el TULAS, se observó que el bario y el plomo no se encuentran fuera de los límites permisibles, estos resultados se reportan en la Tabla 3.46.

Tabla 3.46. Comparación de la concentración media de metales pesados en sedimentos con los límites máximos dados en TULAS (base seca)

ELEMENTO	E. Norte	E. Sur	Laguna	R. Itaya	TULAS*
Ba (mg/kg)	136,58±34,60	196,72±85,07	10,32±0,15	148,82±50,62	200
Cd (mg/kg)	1,67±0,23	1,48±0,04	1,51±0,05	1,76±0,24	0,5
Cr (mg/kg)	10,81±1,19	19,88±4,67	14,52±0,74	21,59±1,40	20
Cu (mg/kg)	27,87±2,22	31,94±8,25	47,90±1,78	24,35±2,31	30
Ni (mg/kg)	19,56±3,92	21,75±6,72	25,18±6,27	24,39±5,66	20
V (mg/kg)	122,46±29,27	166,60±54,29	225,16±15,90	116,65±22,96	25
Pb (mg/kg)	16,04±2,76	12,55±1,43	23,93±2,75	15,64±1,29	25
Zn (mg/kg)	69,93±8,55	58,54±9,94	52,35±2,05	58,62±5,76	60

*Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (Gobierno del Ecuador, 2003)

Al comparar los datos para la concentración de cada metal con el TULAS se tiene que el cadmio y el vanadio muestran valores superiores al máximo permisible en todos los puntos de muestreo y en todas las fechas, esto se mantiene al analizar el promedio de las tres fechas de muestreo. La concentración de Ni sobre el LMP se da en todos los sitios pero no en todas las fechas de muestreo; al obtener el promedio de las tres fechas la Estación Norte ingresa dentro del límite permisible. El Cu presenta valores sobre el valor normado en todos los sitios a excepción del Río Itaya; al promediar estos valores, únicamente la Estación Sur y Laguna presentan valores superiores al máximo permisible.

La Estación Norte y Laguna no presentan niveles de cromo sobre el LMP dado por TULAS, pero si se tienen valores superiores en la Estación Sur y el Río Itaya, este último se mantiene fuera de norma incluso después de extraer el promedio de los tres muestreos.

El Zn se encuentra dentro de norma en los tres muestreos solo en la Laguna y al promediar los valores correspondientes a las tres fechas de muestreo para cada sitio, únicamente la Estación Norte persiste sobre el límite permisible. El Ba

presenta valores superiores al límite permisible únicamente en la Estación Sur en el tercer muestreo y al obtener el promedio de las tres fechas de muestreo se genera un valor bajo el LMP.

3.4.7.2. Concentración de metales pesados en sedimentos comparada con el RAOHE

Tabla 3.47. Comparación de la concentración de metales pesados (base seca) en sedimentos con los límites dados en el RAOHE*

SITIO	MES	Cd (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Estación Norte	Mayo	1,86	23,61	18,64
	Julio	1,73	19,29	16,33
	Octubre	1,42	15,78	13,15
Estación Sur	Mayo	1,46	19,29	12,51
	Julio	1,45	29,35	14,00
	Octubre	1,52	16,62	11,15
Laguna de Petroindustrial	Mayo	1,56	27,91	25,94
	Julio	1,46	29,63	25,04
	Octubre	1,52	18,01	20,80
Río Itaya	Mayo	1,79	27,27	15,27
	Julio	1,98	28,02	14,58
	Octubre	1,51	17,87	17,07
RAOHE*		< 1	<40	<80

* (Gobierno del Ecuador, 2001, p. 36)Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador

Las celdas en rojo indican valores superiores a los límites máximos permisibles en suelos remediados

El RAOHE (Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador regula únicamente a los elementos cadmio, níquel y plomo (Gobierno del Ecuador, 2001, p. 36); las concentraciones de estos metales y los valores norma se presentan en la Tabla 3.47. De los tres elementos normados por el RAOHE, únicamente el cadmio se encuentra fuera de los límites máximos permisibles.

Del presente análisis se puede definir un patrón de acumulación para cada uno de

los sitios de acuerdo a la concentración (mg/kg-base seca) de cada elemento:

Estación Norte:	Fe(35 667,3)>Ba(136,58)>V(122,46)>Zn(69,93)>Cu(27,87)> Ni(19,56)>Pb(16,04)> Cr(10,81)> Cd(1,67)
Estación Sur:	Fe(36 869,4)>Ba(196,72)>V(166,60)>Zn(58,54)>Cu(31,94)> Ni(21,75)>Cr(19,88)>Pb(12,55)>Cd(1,48)
Laguna:	Fe(51 124,1)>V(225,16)>Zn(52,35)>Cu(47,90)>Ni(25,18)> Pb(23,93)>Cr(14,52)>Ba(10,32)>Cd(1,51)
Río Itaya:	Fe(35 271,4)>Ba(148,82)>V(116,65)>Zn(58,62)>Ni(24,39)> Cu(24,35)>Cr(21,59)>Pb(15,64)>Cd(1,76)

Estos patrones de concentración también se pueden obtener de la Tabla 3.41.

De la comparación realizada entre las concentraciones de metales pesados en las muestras de sedimentos y los límites máximos permisibles dados por el TULAS y el RAOHE se puede definir una escala de contaminación de los elementos que superan el LMP. Los sedimentos de los cuerpos de agua influenciados por el CIS presentan metales pesados sobre el LMP en el siguiente orden descendente: cadmio y vanadio, seguido por níquel, cobre, zinc, cromo y bario. La Estación Sur la que presenta el mayor número de elementos sobre el LMP, seguido en orden descendente por la Laguna, Río Itaya y Estación Norte.

Es importante notar que el hierro excede a los 20 000 mg/kg (2 %) reportados en bibliografía como el límite en el cual los organismos bentónicos empiezan a sufrir afección (Ontario Ministry of Environment and Energy, 1993, p. 6; New York State Department of Environmental Conservation, 1999, p. 26). Esto lo convierte en uno de los mayores contaminantes en el área de influencia del CIS junto con Cd y V.

3.4.8. ÍNDICE DE CALIDAD DE SEDIMENTOS

El índice de calidad del Sedimento (SQI), provee una manera conveniente de resumir la calidad de los datos de sedimentos y facilita el reporte de resultados.

El SQI está basado en el índice de calidad del agua (WQI) desarrollado por el CCME y modificado para que sea aplicable a las muestras de sedimentos (CCME, 2004, pp. 2,3).

El SQI se construye a partir de la determinación de tres parámetros (alcance, frecuencia y amplitud), los cuales se combinan para producir un valor entre 0 y 100 que representa la calidad de los sedimentos como porcentaje. Este valor se compara con el criterio dado en la Tabla AXV.1 que muestra un esquema de categorización para sedimentos (Marvin, Grapentine y Painter, 2004, pp. 4-5).

Para calcular el SQI, se tomaron como referencia los valores dados en el TULAS; se excluyó el hierro porque no existe un LMP en la normativa nacional. El procedimiento de cálculo se lo realizó mediante Excel y el ejemplo de cálculo se presenta en el Anexo XV. Los resultados para cada uno de los sitios de muestreo, del área total (CIS1) y del área de influencia directa (CIS2) se muestran en la Tabla 3.48.

Tabla 3.48. Índice de calidad del sedimento en los sitios de muestreo

SITIO	ALCANCE	FRECUENCIA	AMPLITUD	SQI (%)	CATEGORÍA
E. Norte	55,6	40,7	41,8	53,5	Marginal
E. Sur	88,9	48,1	47,6	35,5	Pobre
Laguna	55,6	48,1	54,9	47,0	Marginal
R. Itaya	55,6	44,4	42,1	52,3	Marginal
CIS1*	88,9	45,4	44,5	36,9	Pobre
CIS2**	88,9	45,7	46,0	36,5	Pobre

*CIS1 corresponde a todos los puntos de muestreo

**CIS2 corresponde a todos los puntos de muestreo a excepción del Río Itaya

Al comparar los resultados obtenidos para el SQI y analizar la Tabla 3.48 se concluye que la calidad de los sedimentos disminuye en el siguiente orden: Estación Norte, Río Itaya, Laguna de Petroindustrial y Estación Sur. El punto conocido como Estación Sur muestra la menor calidad en los sedimentos y se lo caracteriza como sedimento de pobre calidad ambiental que al momento del presente estudio se encuentra totalmente amenazado o dañado, como evidencia de lo enunciado se tiene que la mayoría de las mediciones se apartan de los valores normados por el TULAS para criterios de calidad del suelo.

Los resultados de la Tabla 3.48 indican que el Río Itaya a pesar de no recibir influencia directa de las actividades del CIS muestra una calidad ambiental similar a la Estación Norte que es un sitio con influencia directa.

Al asociar todos los sitios de muestreo se obtuvo un SQI igual a 36,9 % para el área total de estudio (CIS1), similar al valor de 36,5 % que se obtuvo para el área de influencia directa (CIS2). Los valores de SQI y esquema de categorización de la Tabla AXV.1 indican que los sedimentos de los cuerpos de agua en las dos áreas se categorizan como sedimentos de pobre calidad ambiental la cual está completamente amenazada o dañada, se tiene como evidencia que la mayoría de las mediciones realizadas se apartan de los niveles normados por el TULAS.

3.5. CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LAS MUESTRAS DE PECES

3.5.1. ESPECÍMENES SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS

De todos los especímenes capturados según lo indicado en el numeral 2.2.6, para el presente estudio se tomaron ejemplares en función de su hábitat dentro del cuerpo de agua y su hábito alimenticio. Según el hábitat se decidió utilizar peces pelágicos y bentónicos; en cuanto al hábito alimenticio se utilizaron especímenes carnívoros, detritívoros y omnívoros. Como resultado de este análisis se escogieron las especies: *Aequidens tetramerus*, un pez omnívoro que habita preferentemente el estrato superior de los cuerpos de agua (pelágico), *Hoplias malabaricus* que es piscívoro, se alimenta solo de peces y vive al fondo de los cuerpos de agua; y *Squamata emarginatus* que se alimenta de los detritos en los sedimentos y habita el fondo de los cuerpos de agua.

En los tres muestreos (mayo, julio y octubre) se obtuvieron peces pelágicos de la especie *Aequidens tetramerus* en todos los sitios de muestreo; respecto a los

peces bentónicos se tomaron especímenes de *Hoplias malabaricus*, un pez carnívoro que se encontró en la mayoría de los sitios de muestreo y también a *Squamata emarginatus* que constituye un pez estrictamente detritívoro, aunque su presencia no fue constante en todos los sitios de muestreo. Ante la ausencia de *Squamata emarginatus* en el primer muestreo en la Estación Sur, se usó a *Ancistrus hoplogeny*s porque presenta similares características alimenticias.

En el caso de la Laguna de Petroindustrial se obtuvieron suficientes especies de *Hoplias malabaricus* por lo que se separaron especímenes para poder analizar individualmente la concentración de metales en el músculo, vísceras e hígado.

3.5.1.1. Peces obtenidos para el análisis de metales pesados durante el primer muestreo

Los especímenes seleccionados durante el primer muestreo, junto con su longitud, peso, hábitat y gremio alimenticio (forma de nutrición) se detallan en la Tabla 3.49.

Tabla 3.49. Peces seleccionados durante el muestreo I*

Sitio	Código	Especie	Nombre Común	Hábitat	Nutrición	Longitud (cm)**	Peso (g)**
EN	EN-C	<i>Squamata emarginatus</i>	Carachama	Bentónico	Detritívoro	32,0	275,0
	EN-V	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	11,5	50,0
ES	ES-C	<i>Ancistrus hoplogeny</i> s	Campeche	Bentónico	Detritívoro	9,5	15,4
	ES-V	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	5,0	6,0
L	L-G0	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	32,5	436,2
	L-GI1	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	35,0	750,0
	L-GI2	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	30,0	680,0
	L-G1	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	30,0	307,4
	L-V1	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	11,5	39,6
	L-V2	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	11,5	41,3
RI	RI-V	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	16,0	50,0

* 06 al 07 de mayo

** Valores únicos

G: Guanchiche

C: Carachama / Campeche

V: Vieja

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

De los peces capturados durante el primer muestreo se tiene los siguientes resultados: en la Estación Norte la mayor cantidad de ejemplares obtenidos fueron pelágicos, de estos se seleccionó a *Aequidens tetramerus* (Vieja) que presenta características de nutrición omnívora; en cuanto a especímenes bentónicos únicamente se encontró ejemplares de *Squamata emarginatus* (Carachama), esta especie se caracteriza por ser un pez estrictamente detritívoro.

En la Estación Sur, entre los especímenes pelágicos que se capturaron se obtuvo un ejemplar de *Aequidens tetramerus* (Vieja), mientras que en especímenes bentónicos únicamente se encontró un ejemplar de Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) y uno de Campeche (*Ancistrus hoplogenyis*). El ejemplar de Guanchiche no se usó por ser de tamaño muy pequeño, mientras que se escogió el ejemplar de Campeche, por presentar el mismo tipo de nutrición que Carachama.

En la Laguna de Petroindustrial no se capturaron especímenes diferentes a Guanchiche y Vieja, el primero constituye un individuo bentónico de hábitos carnívoros, mientras que Vieja es pelágico-omnívoro, aunque mayoritariamente frugívoro. En el Río Itaya no se obtuvo ningún ejemplar bentónico; entre los individuos pelágicos capturados se obtuvo únicamente un ejemplar de Vieja (*Aequidens tetramerus*). El ejemplar de código L-G1 que corresponde a Guanchiche se utilizó para el análisis individual de músculo, vísceras e hígado que se encuentra en el numeral 3.5.10; los ejemplares de código LGI, se usaron para el estudio de exactitud de los análisis que se reporta en el numeral 3.7.3.

3.5.1.2. Peces obtenidos para el análisis de metales pesados durante el segundo muestreo.

Los ejemplares que se seleccionaron para el presente estudio, junto con sus características de tamaño, hábitat y gremio alimenticio (nutrición) se presentan en la Tabla 3.50.

Durante el segundo muestreo, se obtuvieron ejemplares de Vieja (*Aequidens tetramerus*) en todos los puntos de muestreo. Entre las especies bentónicas, se lograron obtener individuos de *Hoplias malabaricus* en todos los puntos a excepción del Río Itaya, mientras que *Squamata emarginatus* se encontró únicamente en los puntos Estación Norte y Estación Sur. Cabe notar que al igual que en el primer muestreo, en el Río Itaya solo se encontraron individuos pelágicos. El ejemplar de código L-G1 que corresponde a Guanchiche se utilizó para el análisis individual de músculo, vísceras e hígado que se encuentra en el numeral 3.5.10; los ejemplares con código L-GI y L-VI, se usaron para el estudio de exactitud de los análisis que se reporta en el numeral 3.7.3.

Tabla 3.50. Peces seleccionados durante el muestreo II*

Sitio	Código	Especie	Nombre Común	Hábitat	Nutrición	Longitud (cm)**	Peso (g)**
EN	EN-G	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	30,7	330,5
	EN-C	<i>Squamata emarginatus</i>	Carachama	Bentónico	Detritívoro	20,1	63,3
	EN-V1	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	16,8	110,3
	EN-V2	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	17,5	124,7
ES	ES-G	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	21,1	102,6
	ES-C	<i>Squamata emarginatus</i>	Carachama	Bentónico	Detritívoro	33,2	434,0
	ES-V1	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	19,0	148,0
	ES-V2	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	20,1	148,7
	ES-V3	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	19,9	177,4
	ES-V4	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	19,4	154,2
	ES-V5	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	19,3	149,1
L	L-G0	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	30,4	319,7
	L-G0'	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	30,0	320,7
	L-G1	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	34,5	463,4
	L-GI1	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	30,5	363,3
	L-V1	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	14,5	86,6
	L-V2	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	15,0	86,5
	L-V3	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	14,7	71,7
	L-V4	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	14,7	83,2
	L-VI1	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	18,5	141,2
	L-VI2	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	17,1	139,7
	RI	RI-V1	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	10,6
RI-V2		<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	10,7	20,7

* 22 al 23 de julio

** Valores únicos

G: Guanchiche

C: Carachama

V: Vieja

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

3.5.1.3. Peces obtenidos para el análisis de metales pesados durante el tercer muestreo

Los peces seleccionados para el análisis de metales pesados en cada punto durante el tercer muestreo, así como sus características de hábitat, gremio alimenticio (nutrición), longitud y peso se detallan en la Tabla 3.51.

Durante esta visita se realizó una captura más selectiva, y se recolectaron ejemplares de *Aequidens tetramerus* y *Hoplias malabaricus* en todos los sitios de muestreo; sin embargo, al igual que en los dos muestreos anteriores no se logró obtener individuos de la especie *Squamata emarginatus* en la Laguna de Petroindustrial ni en el Río Itaya.

Tabla 3.51. Peces seleccionados durante el muestreo III*

Sitio	Código	Especie	Nombre Común	Hábitat	Nutrición	Longitud (cm)**	Peso (g)**
EN	EN-G	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	32,5	398,8
	EN-C	<i>Squamata emarginatus</i>	Carachama	Bentónico	Detritívoro	21,5	156,4
	EN-V	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	11,3	33,0
ES	ES-G	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	14,5	28,3
	ES-C	<i>Squamata emarginatus</i>	Carachama	Bentónico	Detritívoro	25,2	201,2
	ES-V1	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	14,1	71,8
	ES-V2	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	13,2	60,2
L	L-G0	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	26,4	206,2
	L-G1	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	29,8	294,9
	L-GI1	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	30,1	335,5
	L-GI2	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	27,4	241,0
	L-V	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	16,6	110,5
RI	RI-G	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	31,9	357,6
	RI-V	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	17,0	94,2

* 28 de octubre

** Valores únicos

G: Guanchiche

C: Carachama

V: Vieja

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

I: Río Itaya

El ejemplar de código L-G1 que corresponde a Guanchiche se utilizó para el análisis individual de músculo, vísceras e hígado que se encuentra en el numeral 3.5.10; los ejemplares de código L-GI1, se usaron para el estudio de exactitud de los análisis que se reporta en el numeral 3.7.3.

3.5.2. MUESTRAS DE VÍSCERAS Y MÚSCULOS PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS

La obtención de muestras de músculos y vísceras, así como el proceso de secado para eliminar la humedad y la molienda previa a la digestión se detallan en el numeral 2.5.1.

Las muestras que se obtuvieron se secaron por liofilización, se pesaron antes y después de liofilizarlas; con estos pesos se determinó la humedad de las muestras. Los resultados del peso fresco, peso seco y la humedad se reportan en las Tablas 3.52, 3.53 y 3.54. El ejemplo de cálculo de humedad se presenta en el Anexo XVI.

Los resultados de las muestras de código L-G1 que se utilizaron para realizar la comparación de concentración de metales pesados entre músculo, vísceras e hígado en *Hoplias malabaricus* se reportan en el numeral 3.5.10 y las muestras de código LGI del estudio de exactitud de los análisis se tratan en el numeral 3.7.3 por lo que no se los incluye en las Tablas 3.52, 3.53 y 3.54 que se muestran a continuación.

Tabla 3.52. Muestras de músculo y vísceras correspondientes al muestreo I*

Sitio	Código	Nombre Común	Músculo			Vísceras		
			Peso fresco (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)	Peso fresco (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)
EN	EN-C	Carachama	25,1	4,9542	80,3	23,9	4,7840	80,0
	EN-V	Vieja	12,4	2,5001	79,8	2,6	0,5796	77,7
ES	ES-C	Campeche	2,0	0,4254	78,7	3,2	1,0168	68,2
	ES-V	Vieja	1,5	0,2745	81,7	0,8	0,2574	67,8
L	L-G0	Guanchiche	48,9	9,2666	81,0	13,6	3,1249	77,0
	L-V1	Vieja	3,6	0,7291	79,7	1,8	0,4006	77,7
	L-V2	Vieja	3,2	0,6311	80,3	1,7	0,3389	80,1
RI	RI-V	Vieja	10,3	1,9086	81,5	3,1	0,6906	77,7

* 06 al 07 de mayo

G: Guanchiche

C: Carachama/ Campeche

V: Vieja

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

Tabla 3.53. Muestras de músculo y vísceras correspondientes al muestreo II*

Sitio	Código	Nombre Común	Músculo			Vísceras		
			Peso fresco (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)	Peso fresco (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)
EN	EN-G	Guanchiche	42,0	8,8843	78,8	14,9	3,1610	78,8
	EN-C	Carachama	9,2	1,6475	82,1	4,0	0,7921	80,2
	EN-V1	Vieja	17,6	3,4551	80,4	3,1	0,815	73,7
	EN-V2	Vieja	18,0	3,6839	79,5	3,8	0,9141	75,9
ES	ES-G	Guanchiche	10,4	2,0527	80,3	3,0	0,5505	81,7
	ES-C	Carachama	44,4	8,805	80,2	41,2	7,0160	83,0
	ES-V1	Vieja	17,7	3,5551	79,9	4,1	0,7881	80,8
	ES-V2	Vieja	15,5	2,8639	81,5	4,4	0,9330	78,8
	ES-V3	Vieja	13,0	2,2825	82,4	7,6	1,2011	84,2
	ES-V4	Vieja	16,3	2,5612	84,3	5,0	0,7904	84,2
	ES-V5	Vieja	11,4	1,7685	84,5	5,0	0,9444	81,1
L	L-G0	Guanchiche	35,7	7,3352	79,5	9,9	2,2017	77,8
	L-G0'	Guanchiche	46,0	8,9782	80,5	17,4	3,7152	78,6
	L-GI1	Guanchiche	48,1	9,2500	80,8	29,4	9,6594	67,1
	L-V1	Vieja	7,9	1,5457	80,4	3,4	0,9808	71,2
	L-V2	Vieja	11	2,0339	81,5	3,3	0,9158	72,2
	L-V3	Vieja	9,4	1,7391	81,5	2,7	0,7560	72,0
	L-V4	Vieja	14	2,6829	80,8	3,5	0,9457	73,0
RI	RI-V1	Vieja	2,1	0,5300	74,8	0,6	0,1380	77,0
	RI-V2	Vieja	2,3	0,5617	75,6	0,7	0,1678	76,0

*22 al 23 de julio

G: Guanchiche

C: Carachama

V: Vieja

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

Tabla 3.54. Muestras de músculo y vísceras correspondientes al muestreo III*

Sitio	Código	Nombre Común	Músculo			Vísceras		
			Peso fresco (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)	Peso fresco (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)
EN	EN-G	Guanchiche	50,1	10,4643	79,1	12,5	2,8662	77,1
	EN-C	Carachama	14,3	2,7376	80,9	17,3	2,875	83,4
	EN-V	Vieja	3,5	0,7409	78,8	1,9	0,4288	77,4
ES	ES-G	Guanchiche	4,2	0,8929	78,7	1,4	0,2983	78,7
	ES-C	Carachama	21,1	3,2335	84,7	25,6	4,3598	83,0
	ES-V1	Vieja	9,1	1,8382	79,8	2,8	0,4811	82,8
	ES-V2	Vieja	6,7	1,2922	80,7	1,8	0,2728	84,8
L	L-G0	Guanchiche	29,0	5,7525	80,2	6,4	1,4752	77,0
	L-GI1	Guanchiche	31,6	6,5487	79,3	8,7	2,0374	76,6
	L-V	Vieja	13,7	2,599	81,0	8,3	1,999	75,9

Tabla 3.54. Muestras de músculo y vísceras correspondientes al muestreo III*
(continuación...)

Sitio	Código	Nombre Común	Músculo			Vísceras		
			Peso fresco (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)	Peso fresco (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)
RI	RI-G	Guanchiche	44,8	8,849	80,2	15,9	3,3717	78,8
	RI-V	Vieja	10,6	1,6925	84,0	2,2	0,2625	88,1

* 28 de octubre

G: Guanchiche

C: Carachama

V: Vieja

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

3.5.2.1. Obtención de muestras compuestas.

En los casos en que se consiguieron más de un ejemplar de la misma especie con tamaño y peso similar en un mismo sitio, se realizaron muestras compuestas, para lo cual se pesó igual cantidad de material seco y molido de cada uno de los especímenes.

Las muestras compuestas elaboradas en cada uno de los muestreos se detallan en la Tabla 3.55.

Tabla 3.55. Muestras compuestas en cada uno de los muestreos

Muestreo	Código Muestras Individuales	Código Muestra compuesta	Músculo Peso seco (g)	Vísceras Peso seco (g)
Primero	L-V1 y LV-2	L-V	1,2601	0,6760
Segundo	EN-V1 y EN-V2	EN-V	6,8667	1,5856
	ES-V1, ES-V2, ES-V3, ES-V4 y ES-V5	ES-V	8,7234	3,8528
	L-G0 y L-G0'	L-G	17,9103	3,9998
	LV-1, LV-2, LV-3 y LV-4	L-V	6,0839	2,9345
	RI-V1 y RI-V2	RI-V	1,0259	0,2676
Tercero	ES-V1 y ES-V2	ES-V	2,5079	0,5107

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

G: Guanchiche

C: Carachama

V: Vieja

3.5.3. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN LAS MUESTRAS DE PECES

3.5.3.1. Concentración de metales pesados en las muestras de peces

El proceso de digestión ácida requiere que se tomen $0,25 \pm 0,0001$ g de muestra para analizar, estos pesos se reportan en la Tabla AXVII.1 y a partir estos se procedió con la digestión ácida y la determinación de metales pesados como se indican en los numerales 2.5.2. y 2.5.3. De las determinaciones analíticas, se obtuvieron los datos de concentración expresados en mg/L para todos los elementos analizados, a excepción del mercurio que se reporta en $\mu\text{g/L}$. Estos resultados se reportan en las Tablas AXVIII.1, AXVIII.2 y AXVIII.3.

A partir de los datos de concentración (peso/volumen), con los pesos de muestra seca que se indican en la Tabla AXVII.1 y con la ecuación AXIX.1 se obtuvieron las concentraciones en base seca. Mediante un proceso similar, con la ecuación AXIX.2 y con la correspondiente humedad que se indica en las Tablas 3.52 a 3.54 se determinaron las concentraciones en base húmeda. El ejemplo de cálculo se explica en el Anexo XIX y los resultados se reportan en las Tablas 3.56 a 3.61.

En estas Tablas se puede observar que la concentración de metales pesados en vísceras es superior a la concentración en los músculos, esto se debe a que los músculos tienen menor capacidad que otros órganos para acumular metales pesados (Sánchez, 2008, p. 94; Soegianto, 2008, p. 882) comportamiento que puede atribuirse a la afinidad de la proteína metalotioneina presente en el hígado con los metales pesados (Osman y Kloas, 2010, p. 398).

Vera (2011) determinó un patrón opuesto para la acumulación de HAP's en muestras de peces (p. 132) lo que indica un camino metabólico diferente entre los compuestos orgánicos e inorgánicos derivados de las actividades petroleras.

Tabla 3.56. Concentración* de metales pesados (peso/peso) en las muestras de músculo correspondientes al muestreo I**

Base	Código	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg*
Base Seca	EN-C	< LD	< LD	0,59	0,79	19,24	< LD	< LD	< LD	40,24	< LD
	EN-V	< LD	< LD	2,02	0,20	21,77	< LD	< LD	< LD	25,30	< LD
	ES-C	< LD	< LD	0,47	1,49	31,04	< LD	< LD	< LD	57,44	< LD
	ES-V	< LD	< LD	0,73	1,15	25,20	< LD	< LD	< LD	113,49	< LD
	L-G	< LD	< LD	< LD	< LD	5,09	< LD	< LD	< LD	36,30	< LD
	L-V	< LD	< LD	< LD	< LD	8,65	< LD	< LD	< LD	37,74	< LD
	RI-V	< LD	< LD	0,73	1,18	19,39	< LD	< LD	< LD	37,21	< LD
Base Húmeda	EN-C	< LD	< LD	0,12	0,16	3,80	< LD	< LD	< LD	7,94	< LD
	EN-V	< LD	< LD	0,41	0,04	4,39	< LD	< LD	< LD	5,10	< LD
	ES-C	< LD	< LD	0,10	0,32	6,60	< LD	< LD	< LD	12,22	< LD
	ES-V	< LD	< LD	0,13	0,21	4,61	< LD	< LD	< LD	20,77	< LD
	L-G	< LD	< LD	< LD	< LD	0,96	< LD	< LD	< LD	6,88	< LD
	L-V	< LD	< LD	< LD	< LD	1,73	< LD	< LD	< LD	7,54	< LD
	RI-V	< LD	< LD	0,14	0,22	3,59	< LD	< LD	< LD	6,90	< LD

EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya

G: Guanchiche; C: Carachama/Campeche; V: Vieja; LD: Límite de detección

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

**06 al 07 de mayo

Tabla 3.57. Concentración* de metales pesados (peso/peso) en las muestras de vísceras correspondientes al muestreo I**

Base	Código	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg*
Base Seca	EN-C	135,92	< LD	4,27	9,71	6403,30	3,59	< D	9,71	75,53	213,59
	EN-V	< LD	< LD	< LD	12,18	563,99	0,79	< LD	2,97	89,94	29,71
	ES-C	88,44	< LD	5,41	8,84	7247,84	3,44	< LD	8,84	67,61	186,71
	ES-V	< LD	< LD	0,99	13,12	692,98	1,97	< LD	2,96	148,78	149,99
	L-G	< LD	< LD	0,49	22,53	2257,54	3,80	< LD	3,89	1132,76	184,93
	L-V	77,52	< LD	3,29	9,88	9549,81	5,52	< LD	10,66	121,90	1075,58
	RI-V	< LD	< LD	< LD	5,76	374,25	25,40	< LD	0,94	59,86	18,88
Base Húmeda	EN-C	27,21	< LD	0,86	1,94	1281,73	0,72	< LD	1,94	15,12	42,75
	EN-V	< LD	< LD	< LD	2,72	125,73	0,18	< LD	0,66	20,05	6,62
	ES-C	28,10	< LD	1,72	2,81	2303,00	1,09	< LD	2,81	21,48	59,33
	ES-V	< LD	< LD	0,32	4,22	222,97	0,64	< LD	0,95	47,87	47,61
	L-G	< LD	< LD	0,11	5,18	518,72	0,87	< LD	0,89	260,28	42,49
	L-V	16,36	< LD	0,69	2,08	2015,01	1,17	< LD	2,25	25,72	226,95
	RI-V	< LD	< LD	< LD	1,28	83,37	5,66	< LD	0,21	13,33	4,21

EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya

G: Guanchiche; C: Carachama/Campeche; V: Vieja; LD: Límite de detección

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

** 06 al 07 de mayo

Tabla 3.58. Concentración de metales pesados (peso/peso) en las muestras de músculo correspondientes al muestreo II*

Base	Código	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg*
Base Seca	EN-G	< LD	< LD	< LD	< LD	4,34	< LD	< LD	< LD	39,34	< LD
	EN-C	< LD	< LD	< LD	0,10	52,07	< LD	< LD	< LD	34,52	< LD
	EN-V	< LD	< LD	< LD	< LD	2,89	< LD	< LD	< LD	31,50	< LD
	ES-G	< LD	< LD	< LD	< LD	5,90	< LD	< LD	< LD	29,49	< LD
	ES-C	< LD	< LD	< LD	0,30	20,55	< LD	< LD	< LD	34,67	< LD
	ES-V	< LD	< LD	< LD	0,10	7,73	< LD	< LD	< LD	37,33	< LD
	L-G	< LD	< LD	< LD	< LD	6,10	< LD	< LD	< LD	26,59	< LD
	L-V	< LD	< LD	< LD	< LD	5,68	< LD	< LD	< LD	34,10	< LD
	RI-V	< LD	< LD	< LD	1,58	10,08	< LD	< LD	< LD	36,76	< LD
Base Húmeda	EN-G	< LD	< LD	< LD	< LD	0,92	< LD	< LD	< LD	8,32	< LD
	EN-C	< LD	< LD	< LD	0,02	9,32	< LD	< LD	< LD	6,18	< LD
	EN-V	< LD	< LD	< LD	< LD	0,58	< LD	< LD	< LD	6,32	< LD
	ES-G	< LD	< LD	< LD	< LD	1,16	< LD	< LD	< LD	5,82	< LD
	ES-C	< LD	< LD	< LD	0,060	4,07	< LD	< LD	< LD	6,88	< LD
	ES-V	< LD	< LD	< LD	0,02	1,35	< LD	< LD	< LD	6,52	< LD
	L-G	< LD	< LD	< LD	< LD	1,22	< LD	< LD	< LD	5,33	< LD
	L-V	< LD	< LD	< LD	< LD	1,08	< LD	< LD	< LD	6,46	< LD
	RI-V	< LD	< LD	< LD	0,39	2,50	< LD	< LD	< LD	9,13	< LD

EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya

G: Guanchiche; C: Carachama; V: Vieja; LD: Límite de detección

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

** 22 al 23 de julio.

Tabla 3.59. Concentración* de metales pesados (peso/peso) en las muestras de víscera correspondientes al muestreo II**

Base	Código	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg*
Base Seca	EN-G	< LD	< LD	< LD	7,04	583,23	3,77	< LD	< LD	792,11	39,64
	EN-C	432,05	< LD	6,58	20,03	10071,29	8,45	< LD	7,86	113,32	392,77
	EN-V	< LD	< LD	3,74	14,46	9048,21	1,08	< LD	4,92	88,94	1151,12
	ES-G	< LD	< LD	< LD	7,16	608,43	2,94	< LD	4,90	1048,43	254,90
	ES-C	227,63	< LD	2,77	12,17	9042,56	5,44	< LD	3,96	87,49	< LD
	ES-V	113,00	< LD	2,51	11,99	9805,98	2,90	< LD	7,37	103,60	334,19
	L-G	29,82	< LD	< LD	14,02	2360,44	1,89	< LD	2,98	1261,83	288,27
	L-V	< LD	< LD	< LD	5,90	2008,66	1,57	< LD	1,97	129,28	108,23
	RI-V	< LD	< LD	< LD	7,44	360,90	0,77	< LD	< LD	105,68	28,98

Tabla 3.59. Concentración* de metales pesados (peso/peso) en las muestras de víscera correspondientes al muestreo II** (**continuación...**)

Base	Código	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg*
Base Húmeda	EN-G	< LD	< LD	< LD	1,49	123,73	0,80	< LD	< LD	168,05	8,41
	EN-C	85,56	< LD	1,30	3,97	1994,37	1,67	< LD	1,56	22,44	77,78
	EN-V	< LD	< LD	0,94	3,64	2277,69	0,27	< LD	1,24	22,39	289,76
	ES-G	< LD	< LD	< LD	1,31	111,65	0,54	< LD	0,90	192,39	46,77
	ES-C	38,76	< LD	0,47	2,07	1539,87	0,93	< LD	0,67	14,90	< LD
	ES-V	20,56	< LD	0,46	2,18	1783,25	0,53	< LD	1,34	18,84	60,77
	L-G	6,50	< LD	< LD	3,06	514,47	0,41	< LD	0,65	275,02	62,83
	L-V	< LD	< LD	< LD	1,65	560,51	0,44	< LD	0,55	36,08	30,20
	RI-V	< LD	< LD	< LD	1,75	84,76	0,18	< LD	< LD	24,82	6,81

EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya

G: Guanchiche; C: Carachama; V: Vieja; LD: Límite de detección

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

** 22 al 23 de julio

Tabla 3.60. Concentración* de metales pesados (peso/peso) en las muestras de músculo correspondientes al muestreo III**

Base	Código	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg*
Base Seca	EN-G	< LD	< LD	< LD	< LD	7,56	< LD	< LD	< LD	22,38	< LD
	EN-C	< LD	< LD	< LD	0,30	9,55	< LD	< LD	< LD	25,54	< LD
	EN-V	< LD	< LD	< LD	0,29	39,31	< LD	< LD	< LD	44,15	< LD
	ES-G	< LD	< LD	< LD	< LD	15,61	< LD	< LD	< LD	43,45	< LD
	ES-C	< LD	< LD	< LD	< LD	9,49	< LD	< LD	< LD	41,65	< LD
	ES-V	< LD	< LD	< LD	9,24	8,67	< LD	< LD	< LD	35,54	< LD
	L-G	< LD	< LD	< LD	0,30	9,18	< LD	< LD	< LD	39,56	< LD
	L-V	< LD	< LD	< LD	0,10	7,57	< LD	< LD	< LD	35,73	< LD
	RI-G	< LD	< LD	< LD	0,10	7,57	< LD	< LD	< LD	27,95	< LD
	RI-V	< LD	< LD	< LD	0,29	16,65	< LD	< LD	< LD	35,62	< LD
Base Húmeda	EN-G	< LD	< LD	< LD	< LD	1,58	< LD	< LD	< LD	4,68	< LD
	EN-C	< LD	< LD	< LD	0,06	1,83	< LD	< LD	< LD	4,89	< LD
	EN-V	< LD	< LD	< LD	0,06	8,32	< LD	< LD	< LD	9,35	< LD
	ES-G	< LD	< LD	< LD	< LD	3,32	< LD	< LD	< LD	9,24	< LD
	ES-C	< LD	< LD	< LD	< LD	1,45	< LD	< LD	< LD	6,38	< LD
	ES-V	< LD	< LD	< LD	1,83	1,71	< LD	< LD	< LD	7,02	< LD
	L-G	< LD	< LD	< LD	0,06	1,82	< LD	< LD	< LD	7,85	< LD
	L-V	< LD	< LD	< LD	0,02	1,44	< LD	< LD	< LD	6,78	< LD
	RI-G	< LD	< LD	< LD	0,02	1,50	< LD	< LD	< LD	5,52	< LD
	RI-V	< LD	< LD	< LD	0,05	2,66	< LD	< LD	< LD	5,69	< LD

EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya

G: Guanchiche; C: Carachama; V: Vieja; LD: Límite de detección

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

**28 de octubre

Tabla 3. 61. Concentración* de metales pesados (peso/peso) en las muestras de vísceras correspondientes al muestreo III**

Base	Código	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg*
Base Seca	EN-G	< LD	< LD	< LD	16,56	2471,42	0,79	< LD	0,99	1150,47	364,60
	EN-C	485,63	< LD	2,91	36,81	9495,92	7,19	< LD	2,91	68,47	< LD
	EN-V	288,39	< LD	2,49	12,53	9404,34	5,97	< LD	12,93	120,82	338,11
	ES-G	< LD	< LD	< LD	10,37	575,86	1,48	< LD	2,96	797,61	9,88
	ES-C	246,94	< LD	< LD	13,83	9242,39	5,43	< LD	2,96	102,23	296,33
	ES-V	< LD	< LD	< LD	5,29	1654,59	1,08	< LD	0,98	118,05	244,91
	L-G	< LD	< LD	< LD	12,57	978,65	0,50	< LD	1,00	1084,90	389,07
	L-V	179,43	< LD	< LD	20,63	1862,04	2,29	< LD	5,98	142,05	< LD
	RI-G	< LD	< LD	< LD	19,77	1405,05	2,17	< LD	2,46	939,16	49,30
	RI-V	39,73	< LD	< LD	43,90	7148,39	2,48	< LD	0,99	104,79	774,7
Base Húmeda	EN-G	< LD	< LD	< LD	3,80	566,69	0,18	< LD	0,23	263,80	83,60
	EN-C	80,70	< LD	0,48	6,12	1578,08	1,19	< LD	0,48	11,38	< LD
	EN-V	65,08	< LD	0,56	2,83	2122,41	1,35	< LD	2,92	27,27	76,31
	ES-G	< LD	< LD	< LD	2,21	122,70	0,32	< LD	0,63	169,95	2,10
	ES-C	42,05	< LD	< LD	2,36	1574,02	0,93	< LD	0,50	17,41	50,46
	ES-V	< LD	< LD	< LD	0,86	267,53	0,17	< LD	0,16	19,09	39,58
	L-G	< LD	< LD	< LD	2,90	225,58	0,12	< LD	0,23	250,07	89,68
	L-V	43,21	< LD	< LD	4,97	448,46	0,55	< LD	1,44	34,21	< LD
	RI-G	< LD	< LD	< LD	4,19	297,95	0,46	< LD	0,52	199,16	10,45
	RI-V	4,74	< LD	< LD	5,24	852,93	0,30	< LD	0,12	12,50	92,44

EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya; G: Guanchiche
C: Carachama; V: Vieja; LD: Límite de detección

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

**28 de octubre

De los datos de las Tablas 3.56 a 3.61 para la concentración (base seca) de metales pesados en peces se encontró que el valor más alto de Ba se tiene en las vísceras de Carachama en la Estación Norte durante el tercer muestreo y corresponde a 485,63 mg/kg, en los músculos no se tiene la presencia de Ba sobre el LD. Este comportamiento puede deberse a la baja solubilidad de los compuestos de bario lo que explicaría su presencia en los sedimentos en los cuales se alimenta Carachama.

El Cr presenta un máximo de 2,02 mg/kg en músculos y corresponde a Vieja de la Estación Norte en el primer muestreo; el valor más elevado en vísceras (6,58 mg/kg) corresponde a Carachama del segundo muestreo en la Estación Norte.

El Cu presenta sus máximos valores en Vieja durante el tercer muestreo, con 9,24 mg/kg para los músculos en la Estación Sur y 43,90 mg/kg para las vísceras en el Río Itaya. La Carachama de la Estación Norte durante el segundo muestreo presenta los valores extremos de Fe en músculo y vísceras y corresponden a 52,07 mg/kg y 10 071,29 mg/kg, respectivamente.

Ni, Pb y Hg en músculos se encuentran bajo el LD, mientras que en las vísceras el máximo valor de níquel se tiene en mayo y corresponde a Vieja del Río Itaya con un valor de 25,40 mg/kg; el máximo valor del plomo se encuentra en las vísceras de Vieja de la Estación Norte durante el tercer muestreo y corresponde a 12,93 mg/kg. Mientras que la máxima concentración de mercurio con un valor de 1 151,12 µg/kg se tiene en las vísceras de Vieja de la Estación Norte en el mes de julio.

El Zn en músculos tiene un máximo valor igual a 113,49 mg/kg en Vieja de la Estación Sur en el mes de mayo y en las vísceras la máxima concentración de zinc es 1 261,83 mg/kg en el Guanchiche de la Laguna de Petroindustrial en el mes de julio. No se tienen valores de concentración de Cd y V sobre el límite de detección ni en músculos ni en vísceras de ninguna de las especies, ni en ninguno de los puntos de muestreo.

3.5.4. LÍMITES DE DETECCIÓN PARA LAS MUESTRAS DE PECES

Para el cálculo del límite de detección (LD) del método se usó el criterio dado por AOAC (2007) en su capítulo 9 (pp. 19, 22).

Se obtuvieron las lecturas de tres blancos de reactivo (Dato i) para los músculos y para las vísceras, posteriormente se obtuvieron las desviaciones estándar de estos datos, los resultados se indican en la Tabla 3.62.

El LD del método se definió como tres veces el valor de la desviación estándar o igual al límite de detección del equipo para aquellos elementos con valores

que no presentaron valores superiores al límite detectable (AOAC; 2007, pp. 9:19, 22).

El LD en relación de masa/volumen, se transformó a relación de pesos (peso/peso) para lo cual se aplicó el mismo cálculo que se realizó con las muestras para obtenerlas en base seca y base húmeda y que se indica en el Anexo XIX.

Los resultados de los límites de detección para las muestras de peces se presentan en la Tabla 3.63.

Tabla 3.62. Concentración de metales pesados en el blanco de reactivo de peces

PARTE	Dato i	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
Músculos	Dato1	<0,1	<0,001	0,012	0,029	0,02	<0,01	0,3	0,02	0,068	<0,1
	Dato2	<0,1	<0,001	0,014	0,027	0,032	<0,01	0,3	0,01	0,097	<0,1
	Dato3	<0,1	<0,001	0,017	0,024	0,011	<0,01	0,2	0,03	0,074	<0,1
	DE	ND	ND	0,003	0,003	0,011	ND	0,058	0,010	0,015	ND
Visceras	Dato1	<0,1	<0,001	<0,001	0,016	0,046	<0,01	<0,1	<0,01	0,062	0,1
	Dato2	<0,1	<0,001	<0,001	0,03	0,034	<0,01	<0,1	<0,01	0,106	0,3
	Dato3	<0,1	<0,001	<0,001	0,018	0,03	<0,01	<0,1	<0,01	0,125	0,2
	DE	ND	ND	ND	0,008	0,008	ND	ND	ND	0,032	0,100

DE: Desviación estándar

ND: no determinado

Tabla 3.63. Límites de detección en peces

PARTE	LD	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn	Hg
MS	LD*	0,10	0,001	0,008	0,008	0,032	0,01	0,20	0,03	0,046	0,10
	LD**	10,00	0,100	0,750	0,760	3,160	1,00	17,32	3,00	4,590	10,00
	LD***	1,95	0,020	0,150	0,150	0,620	0,19	3,38	0,58	0,900	1,95
VS	LD*	0,10	0,001	0,001	0,023	0,025	0,01	0,30	0,01	0,097	0,30
	LD**	10,00	0,100	0,100	2,270	2,500	1,00	30,00	1,00	9,690	30,00
	LD***	2,20	0,020	0,020	0,500	0,550	0,22	6,60	0,22	2,130	6,60

LD: Límite de detección

MS: músculo

VS: víscera

* Expresado en mg/L excepción del Hg que se expresa en µg/L

** Expresado en mg/kg excepción del Hg que se expresa en µg/kg (base seca)

*** Expresado en mg/kg excepción del Hg que se expresa en µg/kg (base húmeda)

3.5.5. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO ESTADÍSTICO APLICADO A LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LAS MUESTRAS DE PECES

A partir de los resultados en base seca de las Tablas 3.56 a 3.61 se realizó un análisis de varianza (ANOVA) multifactorial para determinar los factores que muestran un efecto estadísticamente significativo en la variabilidad de la concentración de metales pesados; también se realizó la prueba de rangos múltiples de Duncan para determinar las diferencias estadísticamente significativas entre las medias de los distintos factores considerados (sitio, mes, especie y parte); posteriormente se realizó un análisis de varianza de una vía para los factores “*especie*” y “*parte*”, ya que mediante el ANOVA multifactorial se determinó que estos mostraron un efecto estadísticamente significativo en la variabilidad de la concentración de metales pesados. También se realizó el ANOVA de una vía para determinar las diferencias significativas tanto entre sitios como entre meses de muestreo.

3.5.5.1. Análisis multifactorial de la concentración en base seca de metales en peces

Para la realización del análisis multifactorial se definió a la concentración de cada uno de los metales pesados como variable dependiente, y se tomaron cuatro factores (sitio, mes, especie y parte) a diferentes niveles; estos parámetros se describen en la Tabla 3.64.

Los valores inferiores al límite de detección se consideraron como cero para efectos de cálculo. El Cd y V no presentaron valores superiores al límite de detección ni en vísceras ni en músculo, por lo que no se aplican al presente análisis de varianza.

Los resultados del ANOVA multifactorial se presentan en Tabla 3.65 y los resultados de la prueba de Rangos múltiples de Duncan se reportan en la Tabla 3.66.

Tabla 3.64. Parámetros para el análisis multifactorial

Variable dependiente	Factores		Nivel k	
	Factor j	Número de niveles	#	Descripción
Concentración del metal i	Sitio	4	1	Estación Norte
			2	Estación Sur
			3	Laguna de Petroindustrial
			4	Río Itaya
	Mes	3	1	Mayo
			2	Julio
			3	Octubre
	Especie	3	1	Guanchiche
			2	Carachama
			3	Vieja
	Parte	2	1	Músculo
			2	Vísceras

La Tabla 3.65 muestra los resultados del ANOVA multifactorial para los elementos que presentan valores sobre el límite de detección. Como se puede observar en todos los elementos analizados, el factor “*parte*” presenta un valor P menor a 0,05 lo que indica que este factor tiene un efecto estadísticamente significativo en la variabilidad de la concentración; también el factor “*especie*” muestra un efecto estadísticamente significativo en la concentración de Ba, Cr, Fe y Zn.

Este análisis permite asegurar con un nivel de confianza del 95 % que existe variabilidad estadísticamente significativa en la concentración de metales pesados entre músculos y vísceras en todos los elementos reportados; así como también entre especies (Guanchiche, Carachama y Vieja) en cuatro elementos.

Una representación gráfica correspondiente al ANOVA de la Tabla 3.65 se muestra en el Anexo XX.

Tabla 3.65. Resultados del ANOVA multifactorial al 95 %

Metal	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F	Valor P*
Ba (mg/kg)	Sitio	20 202,30	3	6 734,09	0,94	0,43
	Mes	30 612,90	2	15 306,5	2,15	0,13
	Especie	1,24x10 ⁵	2	61 986,3	8,70	0,00
	Parte	1,06x10 ⁵	1	1,06x10 ⁵	14,83	0,00
	Residuo	3,06x10 ⁵	43	7127,01	--	--
	Total	5,92x10 ⁵	51	--	--	--
Cr (mg/kg)	Sitio	5,09	3	1,70	1,10	0,36
	Mes	5,92	2	2,96	1,92	0,16
	Especie	13,06	2	6,53	4,25	0,02
	Parte	18,37	1	18,37	11,94	0,00
	Residuo	66,15	43	1,54	--	--
	Total	120,39	51	--	--	--
Cu (mg/kg)	Sitio	105,12	3	35,04	0,86	0,47
	Mes	220,80	2	110,40	2,71	0,08
	Especie	69,65	2	34,82	0,85	0,43
	Parte	2 450,97	1	2 450,97	60,08	0,00
	Residuo	1 754,06	43	40,79	--	--
	Total	4 575,02	51	--	--	--
Fe (mg/kg)	Sitio	7,49x10 ⁶	3	2,50x10 ⁶	0,39	0,76
	Mes	8,72x10 ⁶	2	4,36x10 ⁶	0,67	0,52
	Especie	7,89x10 ⁷	2	3,95x10 ⁷	6,10	0,01
	Parte	2,54x10 ⁸	1	2,54x10 ⁸	39,22	0,00
	Residuo	2,78x10 ⁸	43	6,47x10 ⁶	--	--
	Total	6,36x10 ⁸	51	--	--	--
Ni (mg/kg)	Sitio	43,61	3	14,54	1,24	0,31
	Mes	22,09	2	11,05	0,94	0,40
	Especie	17,05	2	8,53	0,73	0,49
	Parte	202,84	1	202,84	17,25	0,00
	Residuo	505,55	43	11,76	--	--
	Total	793,45	51	--	--	--
Pb (mg/kg)	Sitio	21,10	3	7,03	1,20	0,32
	Mes	5,40	2	2,70	0,46	0,63
	Especie	15,46	2	7,73	1,32	0,28
	Parte	224,68	1	224,68	38,50	0,00
	Residuo	250,96	43	5,84	--	--
	Total	526,65	51	--	--	--

Tabla 3. 65. Resultados del ANOVA multifactorial al 95 % (continuación...)

Metal	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F	Valor P*
Zn (mg/kg)	Sitio	23 450,0	3	7 816,68	0,13	0,94
	Mes	420,42	2	210,21	0,00	1,00
	Especie	1,97x10 ⁶	2	9,86x10 ⁵	16,37	0,00
	Parte	1,58x10 ⁶	1	1,58x10 ⁶	26,13	0,00
	Residuo	2,59x10 ⁶	43	60 293,50	--	--
	Total	6,52x10 ⁶	51	--	--	--
Hg (µg/kg)	Sitio	67 448,80	3	22 482,90	0,44	0,73
	Mes	4 502,18	2	2 251,09	0,04	0,96
	Especie	97 119,20	2	48 559,60	0,95	0,39
	Parte	92 1531,00	1	9,22x10 ⁵	18,05	0,00
	Residuo	2,19x10 ⁶	43	51 050,2	--	--
	Total	3,28x10 ⁶	51	--	--	--

SC: Suma de cuadrados

GL: Grados de libertad

CM: Cuadrados medios

* valores menores a 0,05 indican un efecto estadísticamente significativo (p<0,05)

En la Tabla 3.66 se presentan los resultados de la prueba de rangos múltiples de Duncan, esta prueba permite determinar la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre medias con un nivel de confianza del 95 %; letras similares en la columna de GH indican grupos homogéneos dentro de un mismo elemento para cada factor; la diferencia de medias acompañada con un asterisco indica una diferencia estadísticamente significativa. Los resultados de la Tabla 3.66 resultan similares a los que se determinaron con el ANOVA: en el factor “*parte*” los músculos y vísceras muestran diferencias estadísticamente significativas para todos los metales; en cuanto a “*especie*” la diferencia significativa entre medias se hacen presentes en Ba, Cr, Fe para los pares C-G y C-V y en el Zn para los pares C-G y G-V; además, el factor “*mes*” muestra una diferencia estadísticamente significativa en el Ba para el par mayo-octubre.

Del ANOVA multifactorial y la prueba de Duncan se concluye que la concentración de metales pesados muestra diferencias estadísticamente significativas entre músculos y vísceras así como también entre las especies, en base a esta información para encontrar los parámetros estadísticos no se agruparon los datos de distinta “*parte*” (músculo y vísceras) ni de las distintas “*especies*”.

Tabla 3.66. Prueba de rangos múltiples de Duncan al 95 % (continuación...)

Metal	SITIO				MES				ESPECIE				PARTE				
	Sitio	GH**	contraste	ΔY	Mes	GH**	Contraste	ΔY	especie	GH**	Contraste	ΔY	Parte	GH**	Contraste	ΔY	
	EN	a	EN - ES	0,43	M	a	J-M	-1,33	G	a	C-G	1,71	MS	a			
Ni (mg/kg)	ES	a	EN - L	0,21	J	a	J-O	0,31	C	a	C-V	1,29	VS	b	MS-VS	-3,95*	
	L	a	EN - RI	-2,40													
	RI	a	ES - L	-0,22	O	a	M-O	1,64	V	a	G-V	-0,42					
			ES - RI	-2,83													
		L - RI	-2,61														
Pb (mg/kg)	EN	a	EN - ES	0,46	M	a	J-M	-0,78	G	a	C-G	1,52	MS	a	MS-VS	-4,16*	
	ES	a	EN - L	0,06													
	L	a	EN - RI	1,94	J	a	J-O	-0,06	C	a	C-V	0,44	VS	b	MS-VS	-4,16*	
	RI	a	ES - L	-0,39													
		ES - RI	1,48	O	a	M-O	0,72	V	a	G-V	-1,08						
		L - RI	1,87														
Zn (mg/kg)	EN	a	EN - ES	-6,52	M	a	J - M	-4,25	G	b	C-G	-450,58*	MS	a	MS-VS	-348,15*	
	ES	a	EN - L	-53,98													
	L	a	EN - RI	5,26	J	a	J - O	3,15	C	a	C-V	-3,64	VS	b	MS-VS	-348,15*	
	RI	a	ES - L	-47,46													
		ES - RI	11,77	O	a	M - O	7,41	V	a	G-V	446,94*						
		L - RI	59,24														
Hg (μg/Kg)	EN	a	EN - ES	65,91	M	a	J-M	24,32	G	a	C-G	2,74	MS	a	MS-VS	-266,25*	
	ES	a	EN - L	-3,47													
	L	a	EN - RI	81,14	J	a	J-O	11,75	C	a	C-V	-89,34	VS	b	MS-VS	-266,25*	
	RI	a	ES - L	-69,38													
		ES - RI	15,23	O	a	M-O	-12,57	V	a	G-V	-92,08						
		L - RI	84,61														

GH: grupos homogéneos

EN: Estación Norte

M: mayo

G: Guanchiche

ΔY: diferencia de media

ES: Estación Sur

J: Julio

C: Carachama

MS: músculo

L: Laguna de Petroindustrial

O: octubre

V: Vieja

VS: vísceras

RI: Río Itaya

* denota una diferencia estadísticamente significativa.

** En la columna de GH letras similares dentro de un mismo metal para cada factor indican medias entre las cuales no existen diferencias significativas (p<0,05)

Aquellos valores menores a LD se consideraron cero para razones de cálculo.

Para obtener los parámetros estadísticos se tabularon individualmente los datos de la concentración de metales pesados en músculos y vísceras de cada una de las especies en estudio; los datos de todos los sitios correspondientes a cada especie se agruparon en una sola muestra que representa a toda el área, se le denominó CIS1 y se obtuvieron los resultados de los parámetros estadísticos para cada elemento. Estos resultados se reportan en las Tablas 3.67 a 3.69 y se discuten más adelante.

Se realizó un proceso similar, pero sin los datos del Río Itaya por ser un punto sin influencia directa de las actividades del CIS. El área que no incluye al Río Itaya se denominó CIS2 y los estadísticos resultantes para esta área se presentan en el Anexo XXI.

En la Tabla 3.67 se muestran los estadísticos de la concentración de metales pesados en los músculos y vísceras de *Hoplias malabaricus* en toda el área de estudio, para lo cual se asociaron los datos de todos los sitios. Se puede ver valores del sesgo estándar fuera del rango de -2 a 2 en Cu y Fe para los músculos y en Ba y Cr para vísceras, lo que indica que este grupo de datos no se ajustan a una distribución normal; pero al analizar la Tabla AXXII.1 de los estadísticos para cada sitio el valor del sesgo estándar indica una distribución normal.

Es importante notar que de acuerdo a la media de concentraciones en la Tabla 3.67 los metales pesados en el área de estudio muestran un patrón de acumulación para *Hoplias malabaricus* en el siguiente orden:

Zn>Fe>Cu en músculos; y

Fe>Zn>Cu>Ba>Pb>Ni>Hg>Cr en las vísceras.

De acuerdo a estos patrones de acumulación se puede afirmar que los metales Zn y Fe son los elementos que se encuentran en mayor concentración tanto en as vísceras como en los músculos de *Hoplias malabaricus*.

Tabla 3.67. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Guanchiche (*Hoplías malabaricus*) en el área total (CIS1)

METAL	Tejido	Media*	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
								Inferior	Superior
Ba	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	3,73	10,54	282,84	< LD	29,8	3,27	-5,08	12,53
Cr	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	0,06	0,17	282,84	< LD	0,49	3,27	-0,08	0,20
Cu	MS	0,05	0,11	215,43	< LD	0,30	2,74	-0,04	0,14
	VS	13,75	5,64	41,02	7,04	22,53	0,35	9,04	18,47
Fe	MS	7,67	3,56	46,44	4,34	15,61	2,15	4,69	10,65
	VS	1 405,08	841,43	59,88	575,86	2 471,42	0,37	701,62	2 108,53
Ni	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	2,17	1,26	57,97	0,50	3,80	0,14	1,12	3,22
Pb	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	2,40	1,64	68,41	< LD	4,90	0,004	1,03	3,77
Zn	MS	33,13	7,51	22,66	22,38	43,45	-0,04	26,85	39,41
	VS	1025,91	169,40	16,51	792,11	1 261,83	-0,40	884,28	1 167,54
Hg	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	197,58	150,44	76,14	9,90	389,10	-0,08	71,81	323,34

N: 8

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

MS: músculo

VS: víscera

LD: Límite de detección

*todos los metales se trabajan en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

En la Tabla 3.68 se muestran los estadísticos de la concentración de metales pesados en los músculos y vísceras de *Squamata emarginatus* en el área correspondiente a la Estación Norte y Sur debido a que no se obtuvieron ejemplares en la Laguna ni en el Río Itaya. No se encuentran valores del sesgo estándar fuera del rango de -2 a 2 en ningún elemento, esto indica que este grupo de datos presentan un comportamiento similar a una distribución normal.

Es también importante notar que de acuerdo a la media de concentraciones en la Tabla 3.68 los metales pesados en el área de estudio muestran un patrón de acumulación para *Squamata emarginatus* en el siguiente orden: Zn>Fe>Cu en músculos y Fe>Ba>Zn>Cu>Pb>Ni>Cr>Hg en las vísceras.

Tabla 3.68. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Carachama (*Squamata emarginatus*) en el área total (CIS1)

METAL	Tejido	Media*	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
								Inferior	Superior
Ba	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	269,42	158,78	58,93	88,4	485,60	0,45	102,79	436,04
Cr	MS	0,18	0,27	156,52	< LD	0,59	1,06	-0,11	0,46
	VS	3,66	2,31	63,17	< LD	6,58	-0,47	1,23	6,08
Cu	MS	0,49	0,56	112,47	< LD	1,49	1,40	-0,09	1,08
	VS	16,90	10,53	62,32	8,84	36,81	1,77	5,85	27,95
Fe	MS	23,66	16,07	67,91	9,49	52,07	1,27	6,80	40,51
	VS	8 583,88	1 430,26	16,66	6 403,30	10 071,30	-0,85	7 082,92	10 084,80
Ni	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	5,59	1,97	35,21	3,44	8,45	0,37	3,52	7,66
Pb	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	6,04	3,11	51,42	2,91	9,71	0,09	2,78	9,30
Zn	MS	39,01	10,66	27,33	25,54	57,44	0,91	27,82	50,20
	VS	85,78	18,80	21,91	67,61	113,32	0,59	66,05	105,50
Hg	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	181,57	157,97	87,00	< LD	392,80	-0,08	15,79	347,34

N: 6

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

MS: músculo

VS: víscera

LD: Límite de detección

*todos los metales se trabajan en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg.

En la Tabla 3.69 se muestran los estadísticos de la concentración de metales en los músculos y vísceras de *Aequidens tetramerus* en toda el área de estudio, para lo cual se asociaron los datos de todos los sitios. Se puede ver valores del sesgo estándar fuera del rango de -2 a 2 en Cr, Cu y Zn para los músculos y en Ba, Cu y Ni para vísceras, lo que indica que este grupo de datos no se ajustan a una distribución normal; pero al analizar la Tabla AXXII.6 de estadísticos individuales, el sesgo estándar indica que en cada sitio los datos muestran una distribución normal. Es también importante notar que de acuerdo a la media de concentraciones en la Tabla 3.69, los metales pesados en el área de estudio muestran un patrón de concentración para *Aequidens tetramerus* en el siguiente orden: Zn>Fe>Cu en músculos y Fe>Zn>Ba>Cu>Pb>Ni>Cr>Hg en las vísceras.

Tabla 3.69. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Vieja (*Aequidens tetramerus*) en el área total (CIS1)

METAL	Tejido	Media*	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
								Inferior	Superior
Ba	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	58,17	92,99	159,86	< LD	288,40	2,45	-0,91	117,25
Cr	MS	0,29	0,61	211,17	< LD	2,02	3,42	-0,39	0,97
	VS	1,08	1,48	136,67	< LD	3,74	1,24	0,41	1,76
Cu	MS	1,18	2,60	220,58	< LD	9,24	4,53	-0,47	2,83
	VS	13,59	10,51	77,35	5,29	43,90	3,50	6,91	20,27
Fe	MS	14,47	10,47	72,37	2,89	39,31	1,85	7,81	21,12
	VS	4372,84	4 162,76	95,20	360,90	9 805,98	0,57	1 727,94	7 017,74
Ni	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	4,32	6,86	158,70	0,77	25,40	4,39	-0,04	8,68
Pb	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	4,39	4,14	94,24	< LD	12,93	1,47	1,76	7,02
Zn	MS	42,04	22,92	54,53	25,30	113,49	4,58	27,48	56,60
	VS	111,14	24,60	22,14	59,86	148,78	-0,67	95,51	126,77
Hg	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	354,37	415,26	117,18	< LD	1151,10	1,68	90,52	618,21

N: 12

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

MS: músculo

VS: víscera

LD: Límite de detección

*todos los metales se trabajan en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg.

Los patrones de acumulación indican que el Zn y Fe son los elementos que presentan una mayor concentración en músculos, esta afirmación coincide con los estudios realizados por Türkmen, Tepe y Akyurt (2005) en la bahía de Iskenderun (p. 169).

En las vísceras los elementos que presentan mayores concentraciones son el Fe, seguido por el Zn y el Ba, la presencia de este último es un indicador de que la actividad petrolera ha contribuido a su presencia en los cuerpos de agua en el área de influencia del CIS, pues aunque no se detectó Ba en las muestras de agua, en los sedimentos si se lo encuentra. También, de las medias que se

reportan en las Tablas 3.67, 3.68 y 3.69 se observó que la mayor concentración de metales pesados se da en las vísceras que en los músculos, esta afirmación coincide con lo reportados en bibliografía (Sánchez, 2008, p. 95; Zhang, He, Li y Wu. 2007, p. 954).

3.5.5.2. ANOVA de una vía y prueba de Duncan de los factores “especie” y “parte”

Se realizó el ANOVA de una vía y la prueba de rangos múltiples de Duncan para las distintas especies tanto en los datos de vísceras como de músculos para determinar la existencia de diferencias significativas entre los sitios y entre los meses de muestreo. Los valores de F teórico se obtuvieron de bibliografía (Steel y Torrie, 1988, pp. 568-573) y los resultados de estos análisis se presentan en las Tablas 3.70 a 3.75; también se obtuvieron los parámetros estadísticos relativos a cada sitio y a cada mes de muestreo.

Los parámetros estadísticos que se calcularon se reportan en el Anexo XXII y los resultados del ANOVA de una vía se discuten a continuación.

De acuerdo a la información que se presenta en Tabla 3.70 para los meses y en la Tabla 3.71 para los sitios de muestreo, el ANOVA indica que el Guanchiche no presenta diferencias estadísticamente significativas ni entre los sitios analizados como tampoco entre los meses de muestreo. Al analizar los resultados obtenidos con la prueba de Duncan no se tienen diferencias estadísticamente significativas para el tratamiento entre sitios; únicamente existen diferencias estadísticamente significativas entre meses para el Cr, Cu y Ni en las vísceras; las diferencias en la concentración de cromo se da entre los meses mayo-julio y mayo-octubre, debido a que el único valor que superó al límite de detección se obtuvo en el mes de mayo; el cobre muestra una diferencia significativa durante mayo y julio y el níquel entre mayo con octubre; esto se debe a que durante el primer muestreo (mayo) se obtuvo Guanchiche únicamente en la Laguna de Petroindustrial y además es el valor más elevado en la concentración de Cr y Ni.

Tabla 3.70. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) respecto a los meses de muestreo

Metal	Parte	Duncan				ANOVA					
		mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor p****
Ba (mg/kg)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	-9,93	Entre meses	185,01	2	92,50	0,78	0,51
		J	a	M-O	0,00	Dentro meses	592,03	5	118,41		
		O	a	J-O	9,93	Total	777,04	7	--		
Cr (mg/kg)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	0,49*	Entre meses	0,21	2	0,10	--	--
		J	b	M-O	0,49*	Dentro meses	0,00	5	0,00		
		O	b	J-O	0,00	Total	0,21	7	--		
Cu (mg/kg)	Musc.	M	a	M-J	0,00	Entre meses	0,02	2	0,01	0,82	0,49
		J	a	M-O	-0,10	Dentro meses	0,06	5	0,01		
		O	a	J-O	-0,10	Total	0,08	7	--		
	Visc.	M	a	M-J	13,13*	Entre meses	138,39	2	69,19	4,10	0,09
		J	b	M-O	7,72	Dentro meses	84,29	5	16,86		
		O	ab	J-O	-5,41	Total	222,68	7	--		
Fe (mg/kg)	Musc.	M	a	M-J	-0,36	Entre meses	42,89	2	21,44	2,34	0,19
		J	a	M-O	-4,90	Dentro meses	45,90	5	9,18		
		O	a	J-O	-4,54	Total	88,78	7	--		
	Visc.	M	a	M-J	1073,51	Entre meses	8,82x10 ⁵	2	4,4x10 ⁵	0,54	0,61
		J	a	M-O	899,80	Dentro meses	4,07x10 ⁶	5	8,15x10 ⁵		
		O	a	J-O	-173,71	Total	4,96x10 ⁶	7	--		
Ni (mg/kg)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	0,93	Entre meses	7,59	2	3,80	5,51	0,05
		J	ab	M-O	2,56*	Dentro meses	3,44	5	0,69		
		O	b	J-O	1,63	Total	11,04	7	--		
Pb (mg/kg)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	1,26	Entre meses	3,57	2	1,79	0,59	0,59
		J	a	M-O	2,04	Dentro meses	15,26	5	3,05		
		O	a	J-O	0,77	Total	18,83	7	--		
Zn (mg/kg)	Musc.	M	a	M-J	4,49	Entre meses	15,47	2	7,73	0,10	0,91
		J	a	M-O	2,96	Dentro meses	379,21	5	75,84		
		O	a	J-O	-1,53	Total	394,68	7	--		
	Visc.	M	a	M-J	98,64	Entre meses	15 942,60	2	7971,32	0,22	0,81
		J	a	M-O	139,73	Dentro meses	1,85x10 ⁵	5	36988,40		
		O	a	J-O	41,09	Total	2,01x10 ⁵	7	--		

Tabla 3.70. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) respecto a los meses de muestreo (**continuación...**)

Metal	Parte	Duncan				ANOVA					
		mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Hg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	-9,37	Entre meses	321,2	2	160,59	0,01	0,99
		J	a	M-O	-18,33	Dentro meses	$1,58 \times 10^5$	5	31 619,90		
		O	a	J-O	-8,96	Total	$1,58 \times 10^5$	7	--		

GH: Grupos homogéneos

CM: Cuadrados medios

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

M: Mayo

SC: Suma de cuadrados

J: Julio

GL: Grados de libertad

O: Octubre

Aquellos valores menores a LD se consideraron cero para razones de cálculo.

Diferencias de medias igual a cero se reportan como 0,00 si provienen de datos menores a LD.

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** En la columna de GH letras similares dentro de un mismo metal para cada parte indican medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

***F teórico igual a 5,79 obtenido (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican una diferencia significativa ($p < 0,05$)

Tabla 3.71. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) respecto a los sitios de muestreo

Metal	Parte	Duncan				ANOVA					
		sitio	GH*	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F**	Valor P***
Ba (mg/kg)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
		ES		EN - L	0,00						
		L		EN - RI	0,00	Dentro sitios	--	--	--		
		RI		ES - L	0,00						
				ES - RI	0,00	Total	--	--	--		
				L - RI	0,00						
	Visc.	EN	a	EN - ES	0,00	Entre sitios	185,01	3	61,7	0,42	0,75
		ES	a	EN - L	-9,93						
		L	a	EN - RI	0,00	Dentro sitios	592,03	4	148,0		
		RI	a	ES - L	-9,93						
			ES - RI	0,00	Total	777,04	7	--			
			L - RI	-9,93							
Cr (mg/kg)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
		ES		EN - L	0,00						
		L		EN - RI	0,00	Dentro sitios	--	--	--		
		RI		ES - L	0,00						
				ES - RI	0,00	Total	--	--	--		
				L - RI	0,00						

Tabla 3.71. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) respecto a los sitios de muestreo (**continuación...**)

Metal	Parte	Duncan				ANOVA					
		sitio	GH*	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F**	Valor P***
Cr (mg/kg)	Visc.	EN	a	EN - ES	0,00	Entre sitios	0,05	3	0,02	0,42	0,75
		ES	a	EN - L	-0,16						
		L	a	EN - RI	0,00	Dentro sitios	0,16	4	0,04		
		RI	a	ES - L	-0,16						
		/	/	ES - RI	0,00	Total	0,21	7	--		
		/	/	L - RI	0,16						
Cu (mg/kg)	Musc.	EN	a	EN - ES	0,00	Entre sitios	0,02	3	0,01	0,44	0,74
		ES	a	EN - L	-0,10						
		L	a	EN - RI	-0,10	Dentro sitios	0,06	4	0,02		
		RI	a	ES - L	-0,10						
		/	/	ES - RI	-0,10	Total	0,08	7	--		
		/	/	L - RI	0,00						
	Visc.	EN	a	EN - ES	3,03	Entre sitios	114,23	3	38,08	1,40	0,36
		ES	a	EN - L	-4,58						
		L	a	EN - RI	-7,97	Dentro sitios	108,44	4	27,11		
		RI	a	ES - L	-7,61						
/	/	ES - RI	-11,01	Total	222,68	7	--				
/	/	L - RI	-3,40								
Fe (mg/kg)	Musc.	EN	a	EN - ES	-4,81	Entre sitios	27,30	3	9,10	0,59	0,65
		ES	a	EN - L	-0,84						
		L	a	EN - RI	-1,62	Dentro sitios	61,48	4	15,37		
		RI	a	ES - L	3,97						
		/	/	ES - RI	3,19	Total	88,78	7	--		
		/	/	L - RI	-0,78						
	Visc.	EN	a	EN - ES	935,18	Entre sitios	1,99x10 ⁶	3	6,63x10 ⁵	0,89	0,52
		ES	a	EN - L	-338,22						
		L	a	EN - RI	122,28	Dentro sitios	2,97x10 ⁶	4	7,42x10 ⁵		
		RI	a	ES - L	-1 273,40						
/	/	ES - RI	-812,91	Total	4,96x10 ⁶	7	--				
/	/	L - RI	460,49								
Ni (mg/kg)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
		ES		EN - L	0,00						
		L		EN - RI	0,00	Dentro sitios	--	--	--		
		RI		ES - L	0,00						
		/	/	ES - RI	0,00	Total	--	--	--		
		/	/	L - RI	0,00						
	Visc.	EN	A	EN - ES	0,07	Entre sitios	0,06	3	0,02	0,01	1,00
		ES	A	EN - L	0,22						
		L	A	EN - RI	0,11	Dentro sitios	10,98	4	2,74		
		RI	A	ES - L	0,15						
/	/	ES - RI	0,04	Total	11,04	7	--				
/	/	L - RI	-0,10								

Tabla 3.71. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) respecto a los sitios de muestreo (**continuación...**)

Metal	Parte	Duncan				ANOVA						
		sitio	GH*	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F**	Valor P***	
Pb (mg/kg)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--	
		ES		EN - L	0,00							
		L		EN - RI	0,00	Dentro sitios	--	--	--			
		RI		ES - L	0,00							
				ES - RI	0,00	Total	--	--	--			
				L - RI	0,00							
	Visc.	EN	a	EN - ES	-3,44	Entre sitios	12,09	3	4,03	2,39	0,21	
		ES	a	EN - L	-2,13							
		L	a	EN - RI	-1,97	Dentro sitios	6,74	4	1,68			
		RI	a	ES - L	1,31							
				ES - RI	1,47	Total	18,83	7	--			
				L - RI	0,16							
	Zn (mg/kg)	Musc.	EN	a	EN - ES	-5,61	Entre sitios	62,53	3	20,84	0,25	0,86
			ES	a	EN - L	-3,29						
L			a	EN - RI	2,91	Dentro sitios	332,15	4	83,04			
RI			a	ES - L	2,32							
				ES - RI	8,52	Total	394,68	7	--			
				L - RI	6,20							
Visc.		EN	a	EN - ES	48,27	Entre sitios	8,85x10 ⁴	3	2,95x10 ⁴	1,05	0,46	
		ES	a	EN - L	-188,54							
		L	a	EN - RI	32,13	Dentro sitios	1,12x10 ⁵	4	2,81x10 ⁴			
		RI	a	ES - L	-236,81							
				ES - RI	-16,14	Total	2,01x10 ⁵	7	--			
				L - RI	220,67							
Hg (µg/kg)		Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
			ES		EN - L	0,00						
	L			EN - RI	0,00	Dentro sitios	--	--	--			
	RI			ES - L	0,00							
				ES - RI	0,00	Total	--	--	--			
				L - RI	0,00							
	Visc.	EN	a	EN - ES	69,73	Entre sitios	5,47x10 ⁴	3	1,82x10 ⁴	0,70	0,60	
		ES	a	EN - L	-85,30							
		L	a	EN - RI	152,82	Dentro sitios	1,04x10 ⁵	4	2,59x10 ⁴			
		RI	a	ES - L	-155,03							
				ES - RI	83,09	Total	1,58x10 ⁵	7	--			
				L - RI	238,12							

GH: Grupos homogéneos

GL: Grados de libertad

ES: Estación Sur

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

CM: Cuadrados medios

L: Laguna de Petroindustrial

SC: Suma de cuadrados

EN: Estación Norte

RI: Río Itaya

Aquellos valores menores a LD se consideraron cero para razones de cálculo.

Diferencias de medias igual a cero se reportan como 0,00 si provienen de datos menores a LD.

* En la columna de GH letras similares dentro de un mismo metal para cada parte indican medias en las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

**F teórico igual a 6.59 (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

*** Valores menores a 0,05 indican una diferencia significativa ($p < 0,05$)

Los resultados del ANOVA y la prueba de Duncan para la Carachama se indican en las Tablas 3.72 y 3.73 para los meses y sitios, respectivamente; de acuerdo a esta información no existen diferencias significativas entre los sitios; pero si entre los meses de muestreo: el cromo presenta diferencias significativas en el músculo en los pares mayo-julio y mayo-octubre debido a que únicamente el mes de mayo presenta valores sobre el límite de detección, mientras que en julio y octubre se tuvieron valores inferiores al LD. En las vísceras existe diferencias significativas en hierro y plomo: el Fe muestra diferencias entre los meses mayo-julio y mayo-octubre; en el mes de mayo se presenta la concentración más baja de hierro, entre 6 000 y 7 250 mg/kg, a diferencia de julio y octubre que sobrepasan los 9 000 mg/kg; en el caso del Pb, el ANOVA no indica diferencias significativas, pero la prueba de Duncan permite visualizar la existencia de una diferencia significativa en el par mayo-octubre, esto se explica de manera semejante que en el caso del hierro, pues en el mes de mayo se tiene la mayor concentración de Pb, tanto en la Estación Norte como en la Estación Sur.

Tabla 3. 72. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Carachama (*Squamata emarginatus*) respecto a los meses de muestreo

Metal	Parte	Duncan				ANOVA					
		mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Ba (mg/kg)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	-217,66	Entre meses	$7,55 \times 10^4$	2	$3,78 \times 10^4$	2,24	0,25
		J	a	M-O	-254,11	Dentro meses	$5,05 \times 10^4$	3	$1,68 \times 10^4$		
		O	a	J-O	-36,45	Total	$1,2 \times 10^5$	5	--		
Cr (mg/kg)	Musc.	M	a	M-J	0,53*	Entre meses	0,37	2	0,19	72,25	0,00
		J	b	M-O	0,53*	Dentro meses	0,01	3	0,003		
		O	b	J-O	0,00	Total	0,38	5	--		
	Visc.	M	a	M-J	0,16	Entre meses	14,55	2	7,27	1,80	0,31
		J	a	M-O	3,38	Dentro meses	12,14	3	4,05		
		O	a	J-O	3,22	Total	26,68	5	--		
Cu (mg/kg)	Musc.	M	a	M-J	0,94	Entre meses	1,24	2	0,62	5,95	0,09
		J	a	M-O	0,98	Dentro meses	0,31	3	0,10		
		O	a	J-O	0,05	Total	1,55	5	--		
	Visc.	M	a	M-J	-6,83	Entre meses	259,29	2	129,64	1,32	0,39
		J	a	M-O	-16,04	Dentro meses	295,31	3	98,44		
		O	a	J-O	-9,22	Total	554,60	5	--		

Tabla 3.72. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Carachama (*Squamata emarginatus*) respecto a los meses de muestreo (**continuación...**)

Metal	Parte	Duncan				ANOVA					
		mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor p****
Fe (mg/kg)	Musc.	M	a	M-J	-11,17	Entre meses	724,04	2	362,02	1,92	0,29
		J	a	M-O	15,62	Dentro meses	566,48	3	188,83		
		O	a	J-O	26,78	Total	1 290,52	5	--		
	Visc.	M	a	M-J	-2731,4*	Entre meses	9,31x10 ⁶	2	4,66x10 ⁶	15,21	0,03
		J	b	M-O	-2 543,6*	Dentro meses	9,18x10 ⁵	3	3,06x10 ⁵		
		O	b	J-O	187,77	Total	1,02x10 ⁷	5	--		
Ni (mg/kg)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	-3,43	Entre meses	13,31	2	6,66	3,30	0,18
		J	a	M-O	-2,79	Dentro meses	6,06	3	2,02		
		O	a	J-O	0,63	Total	19,37	5	--		
Pb (mg/kg)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	3,37	Entre meses	40,25	2	20,12	7,56	0,07
		J	ab	M-O	6,34*	Dentro meses	7,98	3	2,66		
		O	b	J-O	2,98	Total	48,23	5	--		
Zn (mg/kg)	Musc.	M	a	M-J	14,25	Entre meses	290,85	2	145,43	1,57	0,34
		J	a	M-O	15,24	Dentro meses	277,51	3	92,50		
		O	a	J-O	1,00	Total	568,36	5	--		
	Visc.	M	a	M-J	-28,83	Entre meses	831,74	2	415,87	1,33	0,38
		J	a	M-O	-13,78	Dentro meses	934,70	3	311,57		
		O	a	J-O	15,05	Total	1 766,43				
Hg (μ g/kg)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	3,77	Entre meses	3361,19	2	1 680,59	0,04	0,96
		J	a	M-O	51,98	Dentro meses	1,21x10 ⁵	3	4,05x10 ⁴		
		O	a	J-O	48,22	Total	1,25x10 ⁵	5	--		

GH: Grupos homogéneos

CM: Cuadrados medios

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

M: Mayo

SC: Suma de cuadrados

J: Julio

GL: Grados de libertad

O: Octubre

Aquellos valores menores a LD se consideraron cero para razones de cálculo.

Diferencias de medias igual a cero se reportan como 0,00 si provienen de datos menores a LD.

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** En la columna de GH letras similares dentro de un mismo metal para cada parte indican medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

*** F teórico igual a 9,55 (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$)

Tabla 3.73. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Carachama (*Squamata emarginatus*) respecto a los sitios de muestreo

Metal	Parte	Duncan				ANOVA					
		sitio	GH*	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F**	Valor P***
Ba (mg/kg)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
		ES				Dentro sitios					
						Total	--	--	--		
	Visc.	EN	a	EN - ES	163,53	Entre sitios	$4,01 \times 10^4$	1	$4,01 \times 10^4$	1,87	0,24
		ES	a			Dentro sitios	$8,59 \times 10^4$	4	$2,15 \times 10^4$		
						Total	$1,26 \times 10^5$	5	--		
Cr (mg/kg)	Musc.	EN	a	EN - ES	0,04	Entre sitios	$2,56 \times 10^{-3}$	1	$2,56 \times 10^{-3}$	0,03	0,88
		ES	a			Dentro sitios	0,38	4	0,09		
						Total	0,38	5	--		
	Visc.	EN	a	EN - ES	1,86	Entre sitios	5,21	1	5,21	0,97	0,38
		ES	a			Dentro sitios	21,48	4	5,37		
						Total	26,68	5	--		
Cu (mg/kg)	Musc.	EN	a	EN - ES	-0,20	Entre sitios	0,06	1	0,06	0,16	0,71
		ES	a			Dentro sitios	1,49	4	0,37		
						Total	1,55	5	--		
	Visc.	EN	a	EN - ES	10,57	Entre sitios	167,52	1	167,52	1,73	0,26
		ES	a			Dentro sitios	387,07	4	96,77		
						Total	554,60	5			
Fe (mg/kg)	Musc.	EN	a	EN - ES	6,59	Entre sitios	65,23	1	65,23	0,21	0,67
		ES	a			Dentro sitios	1 225,29	4	306,32		
						Total	1 290,52	5	--		
	Visc.	EN	a	EN - ES	145,91	Entre sitios	$3,19 \times 10^4$	1	$3,19 \times 10^4$	0,01	0,92
		ES	a			Dentro sitios	$1,02 \times 10^7$	4	$2,55 \times 10^6$		
						Total	$1,02 \times 10^7$	5			
Ni (mg/kg)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
		ES				Dentro sitios	--	--	--		
						Total	--	--	--		
	Visc.	EN	a	EN - ES	1,64	Entre sitios	4,02	1	4,02	1,05	0,36
		ES	a			Dentro sitios	15,35	4	3,84		
						Total	19,37	5	--		
Pb (mg/kg)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
		ES				Dentro sitios	--	--	--		
						Total	--	--	--		
	Visc.	EN	a	EN - ES	1,57	Entre sitios	3,71	1	3,71	0,33	0,59
		ES	a			Dentro sitios	44,52	4	11,13		
						Total	48,23	5	--		
Zn (mg/kg)	Musc.	EN	a	EN - ES	-11,15	Entre sitios	186,52	1	186,52	1,95	0,24
		ES	a			Dentro sitios	381,84	4	95,46		
						Total	568,36	5			
	Visc.	EN	a	EN - ES	-0,00	Entre sitios	$1,67 \times 10^{-5}$	1	$1,67 \times 10^{-5}$	0,00	1,00
		ES	a			Dentro sitios	1 766,43	4	441,61		
						Total	1 766,43	5			

Tabla 3. 73. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Carachama (*Squamata emarginatus*) respecto a los sitios de muestreo (**continuación...**)

Metal	Parte	Duncan				ANOVA					
		sitio	GH*	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F**	Valor P***
Hg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
		ES				Dentro sitios	--	--	--		
						Total	--	--	--		
	Visc.	EN	a	EN - ES	41,10	Entre sitios	2 534,64	1	2 534,64	0,08	0,79
		ES	a			Dentro sitios	$1,22 \times 10^5$	4	$3,06 \times 10^4$		
						Total	$1,25 \times 10^5$	5	--		

GH: Grupos homogéneos

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

SC: Suma de cuadrados

GL: Grados de libertad

CM: Cuadrados medios

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

Aquellos valores menores a LD se consideraron cero para razones de cálculo.

Diferencias de medias igual a cero se reportan como 0,00 si provienen de datos menores a LD.

* En la columna de GH letras similares dentro de un mismo metal para cada parte indican medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

** F teórico igual a 7,71 (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

*** Valores menores a 0,05 indican un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$)

En la Tabla 3.74 para los meses y en la Tabla 3.75 para los sitios el ANOVA indica que no existen diferencias estadísticamente significativas entre sitios ni entre meses de muestreo para ningún metal analizado en Vieja; mientras que la prueba de Duncan indica diferencias significativas entre los pares de meses mayo-julio y mayo-octubre para el cromo, esto se debe a que mayo es el único mes que este metal presentó valores sobre LD.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.74 y de la Tabla 3.75, se encontró que el Zn es el único elemento que presenta diferencias significativas entre sitios para el par Laguna- Río Itaya y únicamente en las vísceras de Vieja.

Tabla 3.74. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Vieja (*Aequidens tetramerus*) respecto a los meses de muestreo

Metal	parte	Duncan				ANOVA					
		mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F****	Valor P****
Ba (mg/kg)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	-8,88	Entre meses	2,85x10 ⁴	2	1,42x10 ⁴	1,92	0,20
		J	a	M-O	-107,51	Dentro meses	6,66x10 ⁴	9	7 403,28		
		O	a	J-O	-98,63	Total	9,51x10 ⁴	11	--		
Cr (mg/kg)	Musc.	M	a	M-J	0,87*	Entre meses	2,02	2	1,01	4,31	0,05
		J	b	M-O	0,87*	Dentro meses	2,11	9	0,23		
		O	b	J-O	0,00	Total	4,13	11	--		
	Visc.	M	a	M-J	-0,49	Entre meses	1,77	2	0,88	0,36	0,71
		J	a	M-O	0,45	Dentro meses	22,39	9	2,49		
		O	a	J-O	0,94	Total	24,16	11	--		
Cu (mg/kg)	Musc.	M	a	M-J	0,21	Entre meses	10,28	2	5,14	0,72	0,51
		J	a	M-O	-1,85	Dentro meses	63,93	9	7,10		
		O	a	J-O	-2,06	Total	74,20	11	--		
	Visc.	M	a	M-J	0,29	Entre meses	293,94	2	146,97	1,43	0,29
		J	a	M-O	-10,35	Dentro meses	921,97	9	102,44		
		O	a	J-O	-10,64	Total	1 215,9	11	--		
Fe (mg/kg)	Musc.	M	a	M-J	12,16	Entre meses	372,67	2	186,33	2,01	0,19
		J	a	M-O	0,70	Dentro meses	832,96	9	92,55		
		O	a	J-O	-11,46	Total	1 205,62	11	--		
	Visc.	M	a	M-J	-2 510,68	Entre meses	1,51x10 ⁷	2	7,55x10 ⁶	0,39	0,69
		J	a	M-O	-2 222,08	Dentro meses	1,76x10 ⁸	9	1,95x10 ⁷		
		O	a	J-O	288,60	Total	1,91x10 ⁸	11	--		
Ni (mg/kg)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	6,84	Entre meses	104,71	2	52,36	1,14	0,36
		J	a	M-O	5,47	Dentro meses	412,26	9	45,81		
		O	a	J-O	-1,37	Total	516,97	11	--		
Pb (mg/kg)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	0,82	Entre meses	5,48	2	2,74	0,13	0,88
		J	a	M-O	-0,84	Dentro meses	182,74	9	20,30		
		O	a	J-O	-1,66	Total	188,21	11	--		
Zn (mg/kg)	Musc.	M	a	M-J	18,51	Entre meses	795,28	2	397,64	0,72	0,51
		J	a	M-O	15,68	Dentro meses	4 984,35	9	553,82		
		O	a	J-O	-2,84	Total	5 779,64	11	--		
	Visc.	M	a	M-J	-1,76	Entre meses	641,00	2	320,50	0,48	0,63
		J	a	M-O	-16,31	Dentro meses	6 016,4	9	668,49		
		O	a	J-O	-14,55	Total	6 657,4	11	--		

Tabla 3.74. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Vieja (*Aequidens tetramerus*) respecto a los meses de muestreo (**continuación...**)

Metal	parte	Duncan				ANOVA					
		mes	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Hg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Musc.	M		M-J	0,00	Entre meses	--	--	--	--	--
		J		M-O	0,00	Dentro meses	--	--	--		
		O		J-O	0,00	Total	--	--	--		
	Visc.	M	a	M-J	-87,59	Entre meses	$1,67 \times 10^4$	2	8 340,87	0,04	0,96
		J	a	M-O	-21,40	Dentro meses	$1,88 \times 10^6$	9	$2,09 \times 10^5$		
		O	a	J-O	66,19	Total	$1,90 \times 10^6$	11	--		

GH: Grupos homogéneos

CM: Cuadrados medios

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

M: Mayo

SC: Suma de cuadrados

J: Julio

GL: Grados de libertad

O: Octubre

Aquellos valores menores a LD se consideraron cero para razones de cálculo.

Diferencias de medias igual a cero se reportan como 0,00 si provienen de datos menores a LD.

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** En la columna de GH letras similares dentro de un mismo metal para cada parte indican medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

*** F teórico igual a 4,26 (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$)

En resumen, el ANOVA indica que no se tienen diferencias significativas entre sitios de muestreo y que únicamente Carachama presenta diferencias significativas entre meses para el cromo en los músculos y el hierro en las vísceras, estos resultados se encuentran en la Tabla 3. 72.

La prueba de Duncan indica que se tienen diferencias significativas entre meses para los siguientes metales: Cr, Cu y Ni en las vísceras de Guanchiche según lo que se reporta en la Tabla 3.70.

En los músculos de Carachama únicamente se encontraron diferencias significativas para para el Cr y en las vísceras para los elementos Fe y Pb, estos resultados se encuentran en la Tabla 3. 72.

En la Vieja, a partir de los datos de la Tabla 3.74, únicamente el Cr presenta diferencias significativas. El Zn es el único elemento que presenta diferencias significativas entre sitios para las vísceras de Vieja, según se indica en la Tabla 3.75.

Tabla 3.75. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Vieja (*Aequidens tetramerus*) respecto a los sitios de muestreo

Metal	parte	Duncan				ANOVA					
		Sitio	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Ba (mg/kg)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
		ES		EN - L	0,00						
		L		EN - RI	0,00	Dentro sitios	--	--	--		
		RI		ES - L	0,00						
				ES - RI	0,00	Total	--	--	--		
				L - RI	0,00						
	Visc.	EN	a	EN - ES	58,45	Entre sitios	1,39x10 ⁴	3	4 634,49		
		ES	a	EN - L	10,48						
		L	a	EN - RI	82,89	Dentro sitios	8,12x10 ⁴	8	1,01x10 ⁴		
		RI	a	ES - L	-47,97						
			ES - RI	24,43	Total	9,51x10 ⁴	11	--			
			L - RI	72,41							
Cr (mg/kg)	Musc.	EN	a	EN - ES	0,43	Entre sitios	0,70	3	0,23	0,55	0,66
		ES	a	EN - L	0,67						
		L	a	EN - RI	0,43	Dentro sitios	3,43	8	0,43		
		RI	a	ES - L	0,24						
				ES - RI	-0,00	Total	4,13	11	--		
				ES - RI	-0,25						
	Visc.	EN	a	EN - ES	0,91	Entre sitios	6,49	3	2,16		
		ES	a	EN - L	0,98						
		L	a	EN - RI	2,07	Dentro sitios	17,67	8	2,21		
		RI	a	ES - L	0,07						
			ES - RI	1,16	Total	24,16	11	--			
			L - RI	1,10							
Cu (mg/kg)	Musc.	EN	a	EN - ES	-3,33	Entre sitios	23,22	3	7,74	1,21	0,37
		ES	a	EN - L	0,13						
		L	a	EN - RI	-0,85	Dentro sitios	50,99	8	6,37		
		RI	a	ES - L	3,46						
				ES - RI	2,48	Total	74,20	11	--		
				L - RI	-0,98						
	Visc.	EN	a	EN - ES	2,92	Entre sitios	131,84	3	43,95		
		ES	a	EN - L	0,92						
		L	a	EN - RI	-5,97	Dentro sitios	1 084,06	8	135,51		
		RI	a	ES - L	-2,01						
			ES - RI	-8,90	Total	1 215,9	11	--			
			L - RI	-6,89							
Fe (mg/kg)	Musc.	EN	a	EN - ES	7,46	Entre sitios	298,72	3	99,57	0,88	0,49
		ES	a	EN - L	14,02						
		L	a	EN - RI	5,95	Dentro sitios	906,91	8	113,36		
		RI	a	ES - L	6,57						
				ES - RI	-1,51	Total	1 205,62	11	--		
				L - RI	-8,07						

Tabla 3.75. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Vieja (*Aequidens tetramerus*) respecto a los sitios de muestreo (**continuación...**)

Metal	parte	Duncan				ANOVA					
		Sitio	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor P****
Fe (mg/kg)	Visc.	EN	a	EN - ES	2 287,66	Entre sitios	2,11x10 ⁷	3	7,02x10 ⁶	0,33	0,80
		ES	a	EN - L	1 865,34						
		L	a	EN - RI	3 711,00	Dentro sitios	1,69x10 ⁸	8	2,12x10 ⁷		
		RI	a	ES - L	-422,32						
				ES - RI	1 423,34	Total	1,91x10 ⁸	11	--		
				L - RI	1 845,66						
Ni (mg/kg)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
		ES		EN - L	0,00						
		L		EN - RI	0,00	Dentro sitios	--	--	--		
		RI		ES - L	0,00						
				ES - RI	0,00	Total	--	--	--		
				L - RI	0,00						
	Visc.	EN	a	EN - ES	0,63	Entre sitios	111,45	3	37,15	0,73	0,56
		ES	a	EN - L	-0,52						
		L	a	EN - RI	-6,94	Dentro sitios	405,52	8	50,69		
		RI	a	ES - L	-1,15						
		ES - RI	-7,57	Total	516,97	11	--				
		L - RI	-6,42								
Pb (mg/kg)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
		ES		EN - L	0,00						
		L		EN - RI	0,00	Dentro sitios	--	--	--		
		RI		ES - L	0,00						
				ES - RI	0,00	Total	--	--	--		
				L - RI	0,00						
	Visc.	EN	a	EN - ES	3,17	Entre sitios	72,64	3	24,21	1,68	0,25
		ES	a	EN - L	0,74						
		L	a	EN - RI	6,30	Dentro sitios	115,58	8	14,45		
		RI	a	ES - L	-2,43						
		ES - RI	3,13	Total	188,21	11	--				
		L - RI	5,56								
Zn (mg/kg)	Musc.	EN	a	EN - ES	-28,47	Entre sitios	1626,45	3	542,15	1,04	0,42
		ES	a	EN - L	-2,20						
		L	a	EN - RI	-2,88	Dentro sitios	4153,19	8	519,15		
		RI	a	ES - L	26,26						
				ES - RI	25,59	Total	5779,64	11	--		
				L - RI	-0,67						
	Visc.	EN	ab	EN - ES	-23,57	Entre sitios	3354,55	3	1 118,18	2,71	0,12
		ES	ab	EN - L	-31,17						
		L	b	EN - RI	9,79	Dentro sitios	3302,85	8	412,86		
		RI	a	ES - L	-7,60						
		ES - RI	33,37	Total	6657,40	11	--				
		L - RI	40,97*								

Tabla 3.75. Prueba de Duncan y ANOVA en las muestras de Vieja (*Aequidens tetramerus*) respecto a los sitios de muestreo (**continuación...**)

Metal	parte	Duncan				ANOVA					
		Sitio	GH**	contraste	$\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F***	Valor p****
Hg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Musc.	EN		EN - ES	0,00	Entre sitios	--	--	--	--	--
		ES		EN - L	0,00						
		L		EN - RI	0,00	Dentro sitios	--	--	--		
		RI		ES - L	0,00						
				ES - RI	0,00	Total	--	--	--		
				L - RI	0,00						
	Visc.	EN	a	EN - ES	263,95	Entre sitios	$1,31 \times 10^5$	3	43673,2	0,20	0,89
		ES	a	EN - L	111,71						
		L	a	EN - RI	232,12	Dentro sitios	$1,77 \times 10^6$	8	$2,2 \times 10^5$		
		RI	a	ES - L	-152,24						
				ES - RI	-31,83	Total	$1,90 \times 10^6$	11	--		
				L - RI	120,41						

GH: Grupos homogéneos

CM: Cuadrados medios

RI: Río Itaya

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

EN: Estación Norte

SC: Suma de cuadrados

ES: Estación Sur

GL: Grados de libertad

L: Laguna de Petroindustrial

Aquellos valores menores a LD se consideraron cero para razones de cálculo.

Diferencias de medias igual a cero se reportan como 0,00 si provienen de datos menores a LD.

* Indica una diferencia estadísticamente significativa.

** En la columna de GH letras similares dentro de un mismo metal para cada parte indican medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

*** F teórico igual a 4,07 (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

**** Valores menores a 0,05 indican una diferencia significativa ($p < 0,05$)

3.5.6. PATRONES DE ACUMULACIÓN DE METALES PESADOS EN PECES

Para visualizar como se distribuye la concentración de metales pesados en las distintas especies con respecto a los meses y sitios de muestreo se realizaron mediante una hoja de cálculo de Excel los gráficos reportados en las Figuras 3.5 a 3.8. Para esto se utilizaron las medias que se reportan en las Tablas del Anexo XXII. También se obtuvieron los gráficos que se indican en las Figuras 3.9 y 3.10; para visualizar los patrones de concentración de metales pesados en las tres especies para las áreas CIS1 y CIS2; para el área total (CIS1) se utilizaron los valores de las Tablas 3.67 a 3.69, y para el área de influencia directa (CIS2) se tomaron los valores de las Tablas AXXI.1 a AXXI.3. Estos resultados se discuten a continuación:

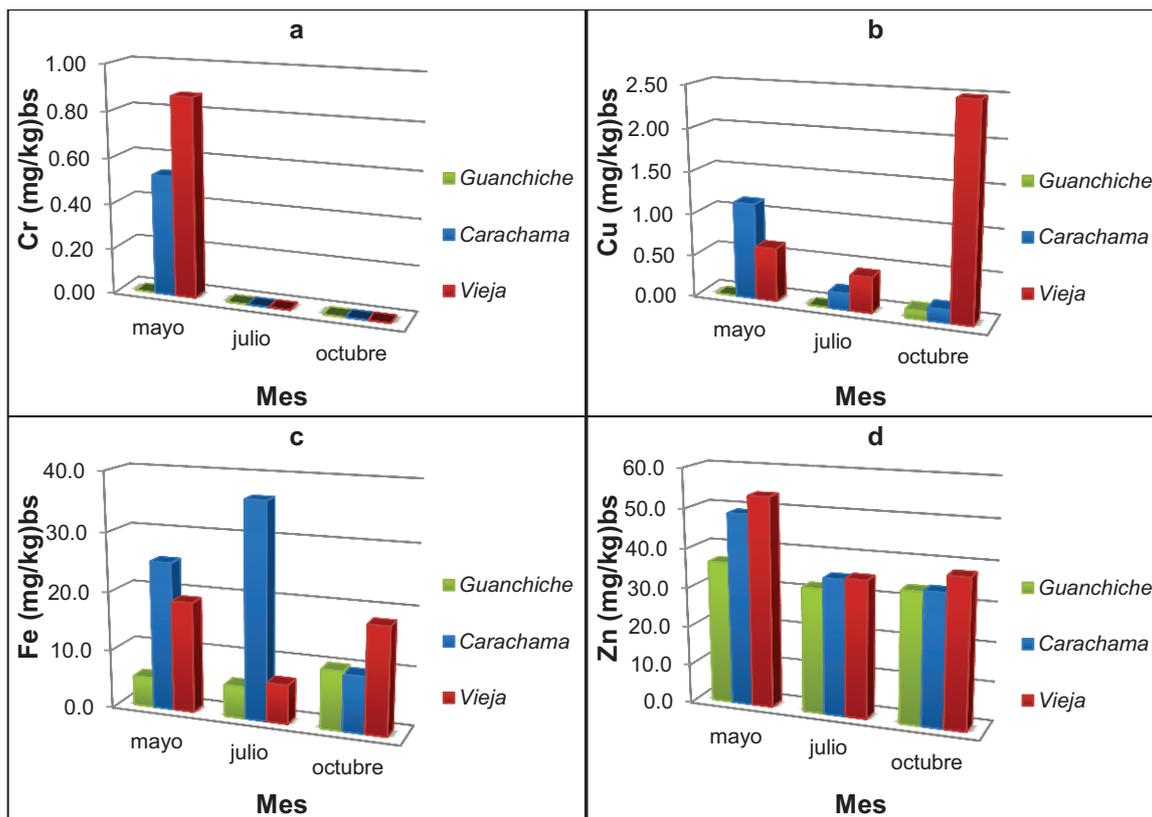


Figura 3.5. Concentración de metales pesados en músculos con respecto a los meses de muestreo

Al analizar la Figuras 3.5 y 3.6, que utiliza los promedios de las concentraciones de los metales pesados en cada mes de muestreo, se observó los siguientes patrones de acumulación.

En los músculos, según los gráficos a, b y d de la Figura 3.5. se tiene el siguiente patrón: Vieja > Carachama > Guanchiche para Cr, Cu y Zn, y Carachama > Vieja > Guanchiche para el Fe según el gráfico c.

En las vísceras, según la Figura 3.6. el patrón Carachama > Guanchiche > Vieja se cumple para Ba Cr y Fe en todos los meses; y es el predominante en Cu, Ni y Pb a excepción del mes de mayo para el Cu y Ni; y octubre para el Pb. El Zn muestra el patrón Guanchiche > Vieja > Carachama con una marcada superioridad en Guanchiche y el Hg se encuentra mayoritariamente en Vieja dentro del patrón Vieja > Guanchiche > Carachama.

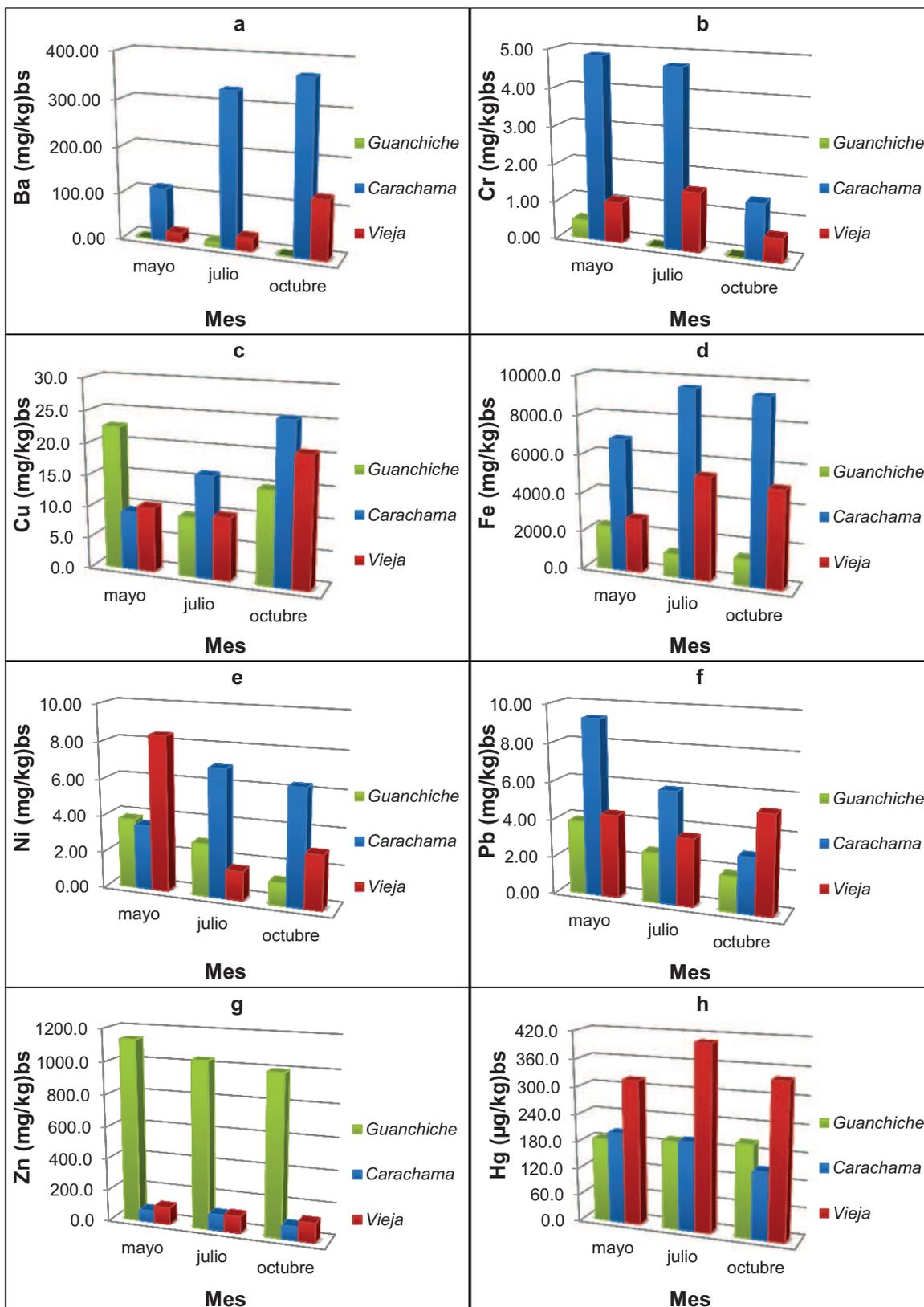


Figura 3.6. Concentración de metales pesados en vísceras con respecto a los meses de muestreo

En las Figuras 3.7 y 3.8 se comparan los valores correspondientes al promedio de las tres fechas de muestreo en cada sitio. Cr, Cu, Fe y Zn presentan valores superiores al LD en músculos de las tres especies analizadas.

Según los gráficos a, b y d de la Figura 3.7 Guanchiche presenta las menores concentraciones; mientras que Vieja presenta las mayores concentraciones de Cr, Cu y Zn. En el gráfico c, la Carachama presenta la mayor concentración de Fe, pero en los elementos Cr, Cu y Zn, tiende a mantenerse sobre Guanchiche e inferior a Vieja. De este análisis se puede obtener un patrón de acumulación de Cr, Cu y Zn en músculo de la siguiente manera: Vieja > Carachama > Guanchiche; mientras que el Fe presenta el patrón Carachama > Vieja > Guanchiche. En Vieja es particularmente notoria la concentración de Cr en la Estación Norte y Cu en la Estación Sur.

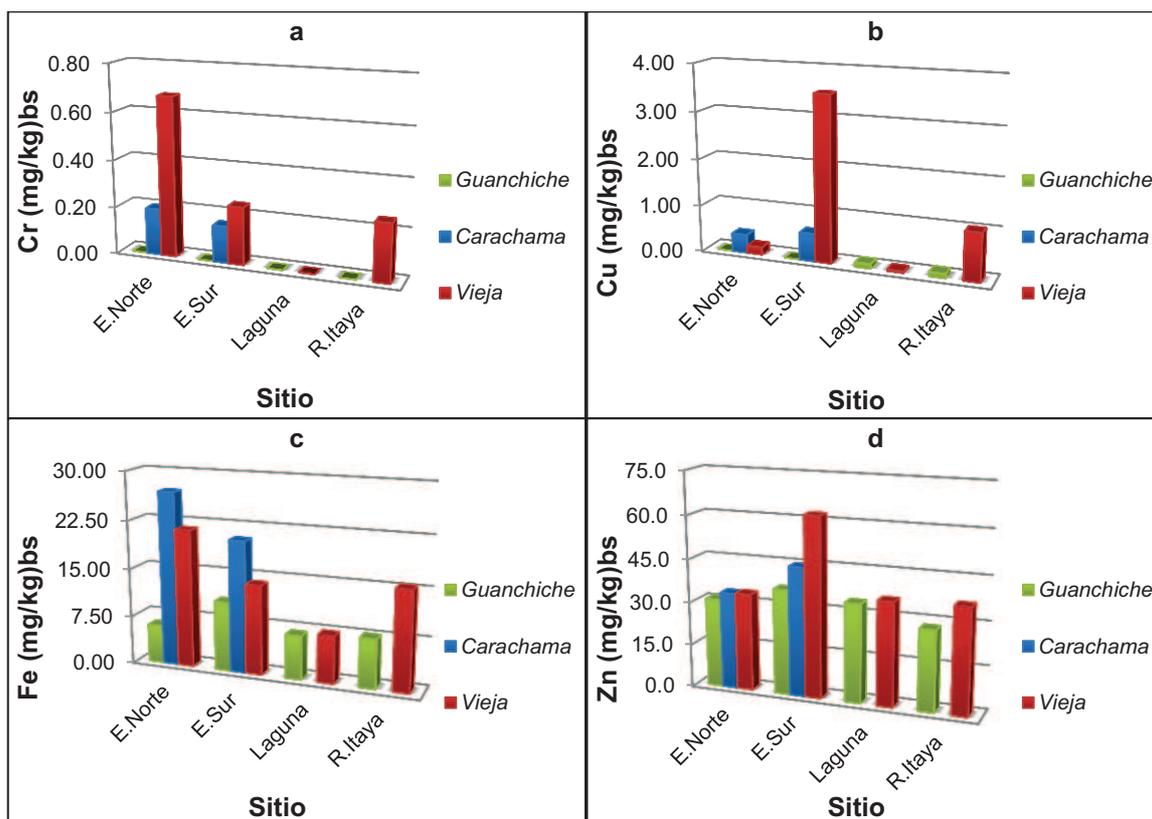


Figura 3.7. Concentración de metales pesados en músculos con respecto a los sitios de muestreo

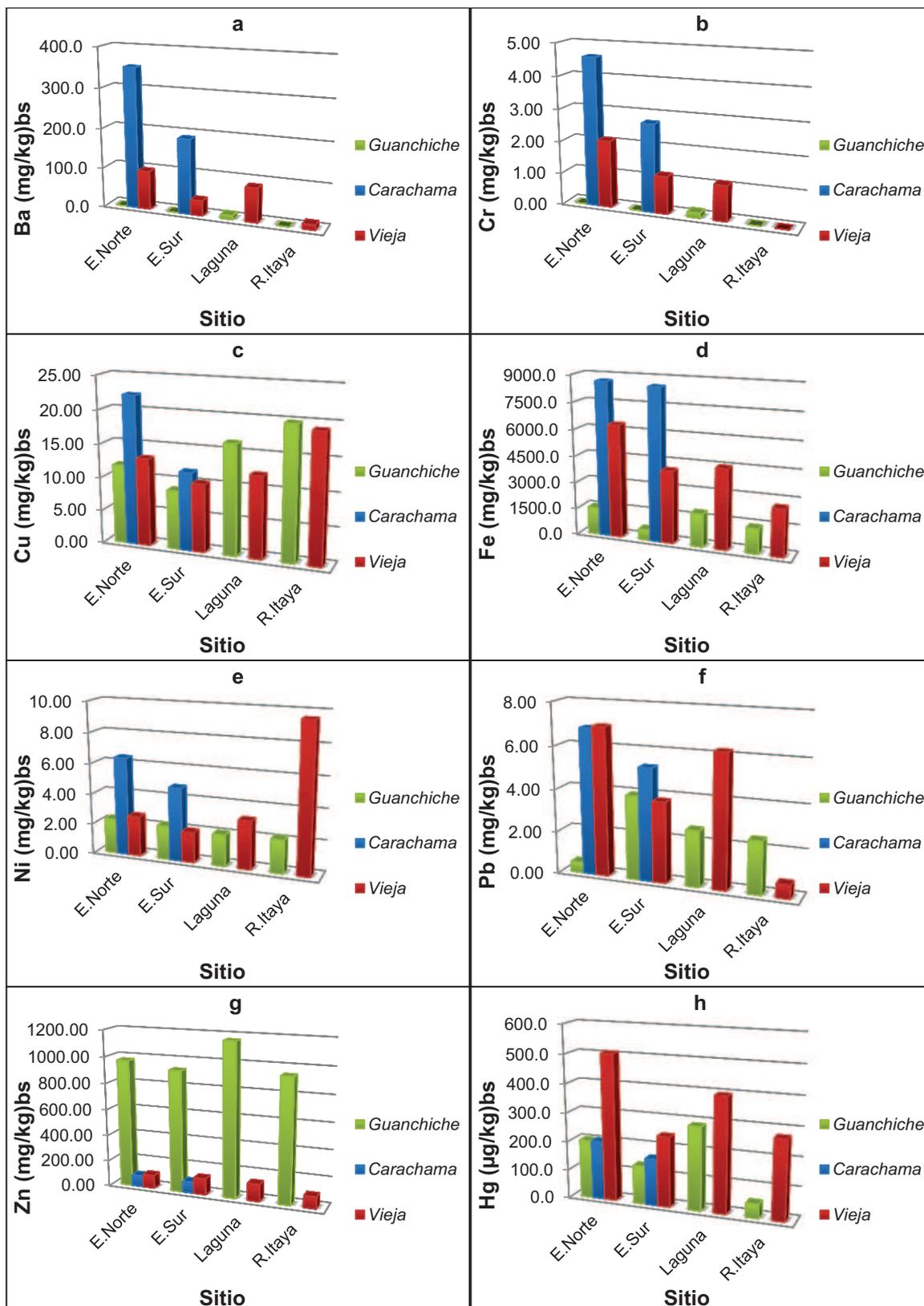


Figura 3.8. Concentración de metales pesados en vísceras con respecto a los sitios de muestreo

Un análisis sobre la Figura 3.8 permite ver un patrón de concentración de la siguiente manera: Carachama> Vieja> Guanchiche para el Ba, Cr, y Fe en los gráficos a, b y d, respectivamente; En los gráficos c y e, correspondientes al Cu y Ni en las Estaciones Norte y Sur presentan el mismo patrón Carachama> Vieja> Guanchiche, pero en los puntos Laguna y Río Itaya, el Cu tiene el patrón Guanchiche>Vieja, opuesto al Ni (Vieja>Guanchiche). Zn y Hg en las Gráficos g y h presentan los patrones de acumulación Guanchiche>Vieja>Carachama y Vieja>Guanchiche>Carachama, respectivamente.

El Plomo presenta distintos patrones en cada sitio: en la Estación Norte Carachama=Vieja> Guanchiche, en la Estación Sur Carachama> Guanchiche> Vieja, en la Laguna Vieja> Guanchiche y en el Río Itaya el patrón opuesto Guanchiche> Vieja.

Es particularmente notoria la concentración de Ba, Cr y Fe en Carachama en las Estaciones Norte y Sur; también se nota una mayor concentración de Ni en Vieja del Río Itaya. En las vísceras de las tres especies en estudio, *Hoplias malabaricus* es la que presenta la mayor concentración de zinc; Mientras que la presencia de Hg se da mayoritariamente en *Aequidens tetramerus*.

Para identificar los patrones de concentración en el área de estudio, se analizaron las Figuras 3.9 y 3.10, las cuales muestran los gráficos de barras relativos a la media obtenida con los valores de concentración de metales de cada especie en todos los sitios y meses de muestreo para obtener la serie representada como CIS1; la serie CIS2 corresponde al promedio de todos los sitios a excepción del Río Itaya por considerarlo como punto sin influencia directa.

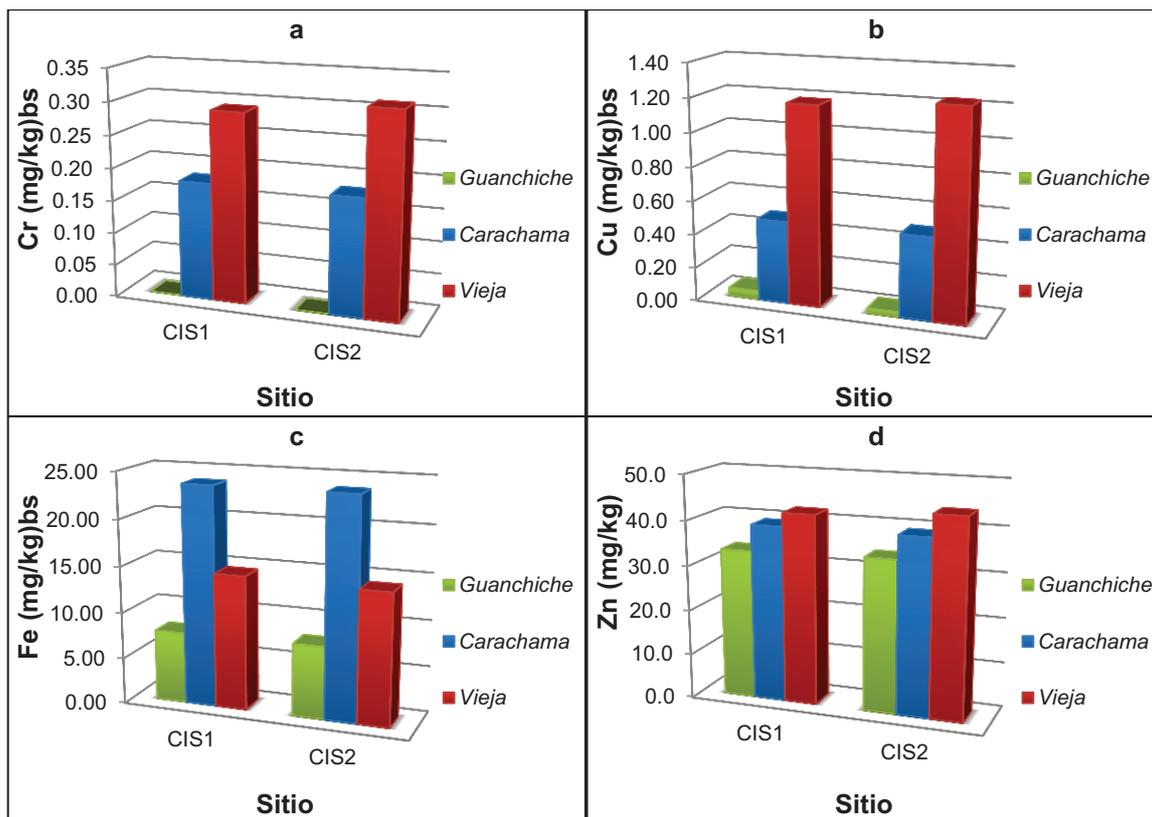


Figura 3.9. Concentración de metales pesados en músculos, como promedio de todos los sitios y meses de muestreo en el área de influencia del CIS

A partir de esto se tiene los siguientes resultados: En los músculos la mayoría de los metales analizados presentan el patrón de acumulación Vieja > Carachama > Guanchiche a excepción del hierro que muestra el patrón Carachama > Vieja > Guanchiche; mientras que en las vísceras el patrón general es Carachama > Vieja > Guanchiche a excepción del Zn y el Hg cuyos patrones son Guanchiche > Vieja > Carachama y Vieja > Guanchiche > Carachama, respectivamente.

Estos patrones de acumulación para metales en peces resultan similares al comparar el área total (CIS1) que incluye al Río Itaya, como al trabajar únicamente sobre el área de influencia directa (CIS2). Esto se debe a que según el ANOVA multifactorial de la Tabla 3.65 y la prueba de Duncan de la Tabla 3.66 no existen diferencias estadísticamente significativas entre las muestras del Río Itaya y las muestras de los tres sitios que reciben influencia directa de las actividades realizadas por el CIS.

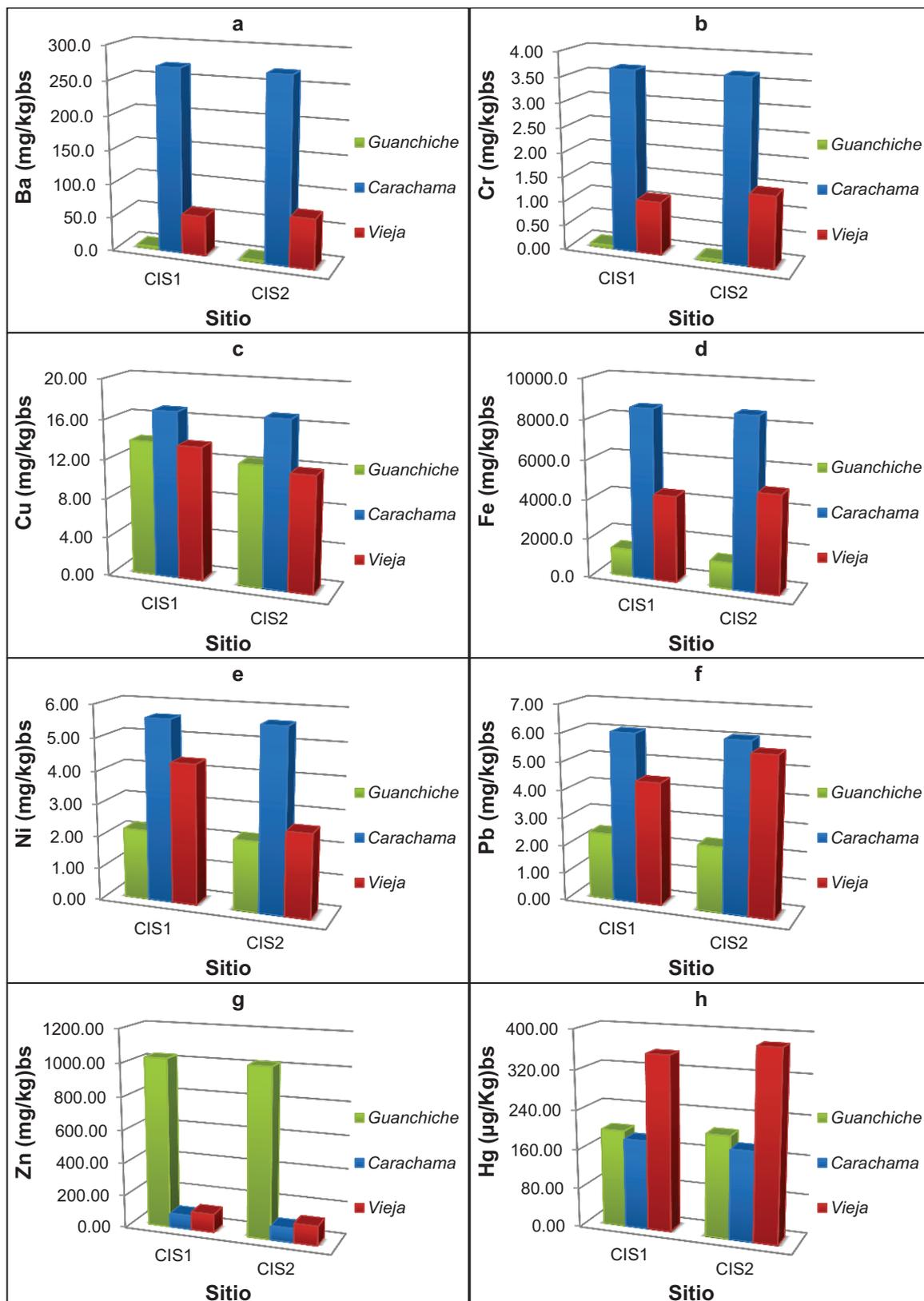


Figura 3.10. Concentración de metales pesados en vísceras, como promedio de todos los sitios y meses de muestreo en el área de influencia del CIS

Los patrones de acumulación relativos a los sitios y meses de muestreo, y al total del área de estudio se indican en Tabla 3.76. En aquellos elementos con valores inferiores al LD no fue posible identificar los patrones de acumulación y se reportan como NI.

A partir de los patrones de concentración de la Tabla 3.76 se puede afirmar que en los músculos el pez pelágico Vieja acumula Cr, Cu, y Zn en mayor cantidad que los especímenes bentónicos que se analizaron. Guanchiche es el espécimen bentónico que presenta la menor concentración de Cr, Cu, Fe y Zn, aspecto que puede deberse a que, de las tres especies que se analizan en este estudio, es la única estrictamente carnívora.

El Fe presenta un patrón de concentración diferente en el cual Carachama, presenta la mayor concentración, posiblemente debido a la presencia de hierro en los sedimentos. En los elementos Ba, Ni, Pb y Hg no fue factible identificar patrones de concentración debido a que los valores obtenidos se encontraron bajo los límites de detección.

En las vísceras, Ba, Cr, Cu, Fe, Ni y Pb se encuentran en mayor concentración en Carachama mientras que Guanchiche tiene la menor concentración. Este patrón no se cumple para Zn y Hg. El Zn en Guanchiche presenta la mayor concentración posiblemente debido a la acumulación de este metal en los peces pelágicos de los que se alimenta por ejemplo Vieja que en los músculos presenta la mayor concentración de Zn.

El Hg se presenta mayoritariamente en Vieja, mientras que Carachama es la especie que menos acumula, esto se puede deber a la conversión y asimilación del alquil-mercurio en los cuerpos de agua y la concentración bajo el LD en los sedimentos.

Entre Carachama y Vieja se cumple lo que encontró Soegianto (2008), pero al comparar entre Guanchiche y Vieja se tiene un comportamiento inverso posiblemente debido a que el espécimen bentónico-carnívoro se encuentra en

un nivel trófico superior a Carachama y Vieja lo que explicaría su menor acumulación, este aspecto constituye evidencia de la influencia de la forma de nutrición en la acumulación de metales pesados.

Tabla 3.76. Patrones de acumulación en las distintas especies analizadas

Metal	SITIOS			MESES			ÁREA TOTAL (CIS)	
	Sitio	Músculos	Vísceras	Mes	Músculos	Vísceras	Músculos	Vísceras
Ba	EN	NI	C>V>G	M	NI	C>V>G	NI	C>V>G
	ES	NI	C>V>G	J	NI	C>V>G		
	L	NI	V>G	O	NI	C>V>G		
	RI	NI	V>G					
Cr	EN	V>C>G	C>V>G	M	V>C>G	C>V>G	V>C>G	C>V>G
	ES	V>C>G	C>V>G	J	NI	C>V>G		
	L	NI	V>G	O	NI	C>V>G		
	RI	V>G	NI					
Cu	EN	C>V>G	C>V>G	M	C>V>G	G>V>C	V>C>G	C>V=G
	ES	V>C>G	C>V>G	J	V>C>G	C>V=G		
	L	NI	G>V	O	V>C>G	C>V>G		
	RI	V>G	G>V					
Fe	EN	C>V>G	C>V>G	M	C>V>G	C>V>G	C>V>G	C>V>G
	ES	C>V>G	C>V>G	J	C>V>G	C>V>G		
	L	V>G	V>G	O	V>C=G	C>V>G		
	RI	V>G	V>G					
Ni	EN	NI	C>V>G	M	NI	V>G>C	NI	C>V>G
	ES	NI	C>V>G	J	NI	C>G>V		
	L	NI	V>G	O	NI	C>V>G		
	RI	NI	V>G	--	NI	C>V>G		
Pb	EN	NI	C=V>G	M	NI	C>V>G	NI	C>V>G
	ES	NI	C>G>V	J	NI	C>V>G		
	L	NI	V>G	O	NI	V>C>G		
	RI	V>C>G	G>V					
Zn	EN	V>C>G	G>V>C	M	V>C>G	G>V>C	V>C>G	G>V>C
	ES	V>C>G	G>V>C	J	V>C>G	G>V>C		
	L	G>V	G>V	O	V>C>G	G>V>C		
	RI	V>G	G>V					
Hg	EN	V>C>G	V>G=C	M	NI	V>C>G	NI	V>G>C
	ES	V>C>G	V>C>G	J	NI	V>G=C		
	L	V>C>G	V>G	O	NI	V>G>C		
	RI	V>C>G	V>G					

EN: Estación Norte

M: Mayo

G: Guanchiche

ES: Estación Sur

J: Julio

C: Carachama

L: Laguna de Petroindustrial

O: Octubre

V: Vieja

RI: Río Itaya

NI: No identificado, corresponde a aquellos elementos con valores inferiores al LD.

Del presente análisis se concluye que los niveles de concentración de metales pesados en las vísceras son superiores a los niveles presentes en los músculos y los patrones de concentración son diferentes entre músculos y vísceras; mientras en los músculos la mayoría de elementos presentan un patrón V>C>G en las vísceras el patrón predominante es C>V>G.

3.5.7. CORRELACIÓN ENTRE METALES PESADOS EN PECES

Para determinar si existe correlación lineal entre la concentración de metales pesados en peces se determinaron los coeficientes de correlación de Pearson mediante el programa "Statgraphics". Los resultados de los pares correlacionados se encuentran en la Tabla 3.77 y las matrices de correlación para cada uno de los sitios de muestreo se encuentran en el Anexo XXIII.

Tabla 3.77. Resultados del análisis de correlación en peces

SITIO	ESPECIE	PARTE	Par correlacionado	r	valor-p
Estación Norte	Vieja	vísceras	Ni- Zn	0,997	0,049
Estación Sur	Carachama	vísceras	Ba – Fe	1,000	0,013
			Ba- Pb	-0,999	0,030
			Fe-Pb	-0,998	0,044
	Vieja	músculos	Fe- Zn	0,998	0,043
Laguna de Petroindustrial	Vieja	vísceras	Fe- Hg	0,997	0,048
Río Itaya	Vieja	vísceras	Cu- Fe	0,999	0,026
			Cu-Hg	1,000	0,017
			Fe- Hg	1,000	0,008
			Ni- Zn	-0,999	0,029

N: 3

r: Coeficiente de correlación lineal

Según los resultados de la Tabla 3.77 en la Estación Norte existe una correlación lineal positiva entre el Ni y el Zn en las vísceras de Vieja; en la Estación Sur se encontró que en las vísceras de Carachama el elemento Ba se relaciona positivamente con el Fe y negativamente con el Pb, el cual también muestra una correlación lineal negativa con el hierro. En los músculos de Vieja el hierro se correlaciona positivamente con el Zn.

En la Laguna de Petroindustrial, el Fe se correlaciona positivamente con el Hg en las vísceras de Vieja. En las vísceras de Vieja correspondientes al Río Itaya se determinaron cuatro pares que mantienen una correlación lineal positiva a un nivel de confianza del 95 %; el Fe se correlaciona con el Hg, el Cu con el Fe y el Hg; y por último el Zn se correlaciona con el Ni de forma negativa.

3.5.8. COMPARACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN PECES CON LAS NORMATIVAS DE REGULACIÓN

Para evaluar si la concentración de metales pesados en peces se encuentra fuera de los valores máximos permitidos, se compararon con la normativa existente. Un inconveniente al momento de comparar las concentraciones de metales pesados en peces fue la ausencia de límites máximos permisibles en la normativa nacional; en el Ecuador únicamente se tienen valores máximos para el Pb, Hg y Cu en conservas de atún y sardina (INEN, 1975a, p. 4; INEN, 1975b, p. 3); ante la ausencia de límites máximos permisibles para metales pesados en peces frescos, se comparó con los valores de normativas internacionales (EC, 2006, pp. 18-20; FAO/WHO, 2002, pp. 9-12; FDA, 2001, p. 111), y del artículo publicado por Mol et al. (2010) que presenta los límites para el Cu y Zn (p. 211). Posteriormente se realizó una comparación con el valor de ingesta diaria en humanos para lo cual se emplearon los valores que reporta FAO/WHO (2004) para seis metales (pp. 7-72) y de otras referencias (FSA, 2008, pp. 20-129; RIVM, 2001, pp. 18-19).

3.5.8.1. Comparación de la concentración de metales pesados en músculos y vísceras de peces con los límites máximos permisibles

En la Tabla 7.78 se reportan los límites que se obtuvieron de bibliografía (Ahmed y Hussein 2004, pp. 188,189; Dural y Bickici, 2010, p. 1382; Mol et al., 2010, p. 211; Zhang, He, Lin y Wu, 2007, p. 955) y de las normativas internacionales (EC, 2006, pp. 18-20; FAO/WHO, 2002, pp. 9-12; FDA, 2001, p. 111). De los artículos

que se consultaron solo dos indican la base de trabajo (Ahmed y Hussein, 2004, pp. 188,189; Mol *et al*, 2010, p. 211).

En las referencias bibliográficas que se consultaron no se encontraron valores guía para el Ba, Fe y V, por lo que no se incluyeron en el presente análisis. En el caso del Cu y Zn los valores que se reportan en Mol *et al.*, (2010), se encuentran en base seca (p. 211); para unificar con el criterio de EC (2006), FAO/WHO (2002) y FDA (2001) se transformó a base húmeda con la ecuación AXIX.3 y el promedio de la humedad correspondiente a las muestras de músculos de las Tablas 3.52 a 3.54, el ejemplo de este cálculo se encuentra en el Anexo XXIV. Las celdas en rojo en la Tabla 3.78 indican los valores que se usaron para comparación.

La Tabla 3.79 muestra la comparación de los resultados de la concentración de metales pesados en base húmeda en los músculos de las distintas especies; las celdas en rojo indican los valores fuera de norma; únicamente Vieja presenta un valor de Zn superior al valor que se usó para comparación. También se comparó la concentración de metales pesados en las vísceras con los límites máximos permisibles; estos resultados se reportan en la Tabla 3.80; según esta tabla, las vísceras de todos los peces superan el límite permisible para el Zn; seguido por el Pb, que muestra valores superiores al límite permisible en las vísceras de todos los peces a excepción del Guanchiche en la Estación Norte y de la Vieja en el Río Itaya. El cobre es el último elemento en el que las vísceras presentan valores sobre el límite permisible en la Carachama de la Estación Norte y en Guanchiche del Río Itaya. El ejemplo de cálculo para la obtención del promedio y la desviación estándar de la concentración en base húmeda se reporta en el Anexo XXV.

De la Tabla 3.79 se determinó que en los músculos de peces solo el Zn presenta un valor sobre el límite máximo permisible en Vieja. En las vísceras y de acuerdo a la Tabla 3.80 se definió una escala de contaminación en función de la frecuencia que un elemento supera el LMP (número de celdas rojas) y se puede afirmar que en las vísceras de los peces en el área de influencia del CIS el Zn supera el LMP en todas las especies capturadas, seguido por el Pb y el Cu; respecto a las especies se tiene que el Guanchiche supera el LMP con más frecuencia que Vieja.

Tabla 3.78. Concentración máxima permisible de metales pesados en peces

Referencias	Base	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Hg (mg/kg)
(EC, 2006, pp. 18-20)	peso húmedo	--	0,05	--	--	--	--	--	0,3	--	0,5
(FAO/WHO, 2002, pp. 9-12)	peso húmedo	--	0,5*;1**	--	--	--	--	--	0,2	--	0,5;1***
(FDA, 2001, p. 111)	peso húmedo	--	3*,4**	12*,13**	--	--	70*,80**	--	1,5*;1,7**	--	1,0
(Dural y Bickici,2010, p. 1382)	Canadian food Standards	--	--	--	100	--	--	--	--	100	--
	Hungarian Standards	--	--	--	60	--	--	--	--	80	--
	Australian accepted limits	--	--	--	10	--	--	--	--	150	--
	Turkish Legislation, (1996)	--	0,1	--	20	--	--	--	1,0	50	--
(Zhang et al., 2007, pp. 952, 955)	FAO, (2006)	--	0,5	--	30	--	--	--	0,5	30	--
	Commission of the Chinese criterion, (1994)	--	0,1	0,5	10	--	--	--	1,0	50	0,3
	FAO, (1983)	--	--	--	30	--	--	--	--	--	--
(Ahmed y Hussein, 2004, pp. 188, 189)	Hungarian Standards	--	--	--	--	--	--	--	--	150	--
	WHO, (1990, 1993)	peso húmedo	0,5	--	20	--	--	--	2,0	--	0,5
(Mol et al., 2010, p. 211) Base seca	peso seco	--	--	--	20	--	--	--	--	50	--
	Peso húmedo (modificado)	--	--	--	3,9	--	--	--	--	9,75	--

* en crustáceos

**en moluscos

*** 0,5 en peces no predadores y 1 en peces predadores.

Las celdas en rojo corresponden a los valores a utilizarse para comparación.

Tabla 3.79. Comparación de la concentración de metales pesados en músculos con los límites máximos permisibles (base húmeda)

SITIO	ESPECIE	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Hg (µg/kg)	N
EN	G	< LD	6,50± 2,58	< LD	2				
	C	< LD	0,04± 0,07	0,08± 0,07	< LD	< LD	6,34± 1,53	< LD	3
	V	< LD	0,14± 0,23	0,03± 0,03	< LD	< LD	6,92± 2,19	< LD	3
ES	G	< LD	7,53± 2,42	< LD	2				
	C	< LD	0,03± 0,06	0,13± 0,17	< LD	< LD	8,49± 3,24	< LD	3
	V	< LD	0,04± 0,08	0,68± 0,99	< LD	< LD	11,44± 8,09	< LD	3
L	G	< LD	< LD	0,02± 0,03	< LD	< LD	6,68± 1,27	< LD	3
	C	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0
	V	< LD	< LD	0,01± 0,01	< LD	< LD	6,93± 0,56	< LD	3
RI	G	< LD	< LD	0,02± 0,0	< LD	< LD	5,52± 0,00	< LD	1
	C	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0
	V	< LD	0,05± 0,08	0,22± 0,17	< LD	< LD	7,24± 1,75	< LD	3
Límite máximo permisible		0,05*	12-13***	3,9****	70-80***	0,2**	9,75****	500*	--

* (EC, 2006, pp. 19,20)

** (FAO/WHO, 2002, p.11)

*** (FDA, 2001, p. 111)

**** (Mol et al., 2010, p. 211)

EN: Estación Norte ; ES: Estación Sur ; L: Laguna de Petroindustrial; RI: Río Itaya

G: Guanchiche; C: Carachama; V: Vieja

NC: No capturado; N: Tamaño de la muestra; LD: Límite de detección

Las celdas en rojo indican valores superiores a los límites máximos permitidos

En cuanto a Carachama no se pudo realizar una aseveración respecto a toda el área de estudio ya que no se encontraron especímenes en la Laguna de Petroindustrial ni en el Río Itaya; pero al considerar únicamente las Estaciones Norte y Sur, Carachama presenta el mayor número de valores superiores al LMP (cinco), seguido por Vieja (cuatro) y Guanchiche (tres).

En cuanto a los sitios, la escala de contaminación se estableció en base al Guanchiche y Vieja; se tiene que las vísceras de los peces de la Estación Sur y Laguna superan el LMP con la misma frecuencia (cuatro), seguido de la Estación Norte y Río Itaya (tres).

Las conclusiones expuestas anteriormente son netamente cualitativas y coinciden con los patrones de acumulación que se indican en la Tabla 3.76.

Tabla 3.80. Comparación de la concentración de metales pesados en vísceras con los límites máximos permisibles (base húmeda)

SITIO	ESPECIE	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Hg (µg/kg)	N
EN	G	< LD	< LD	2,64±1,63	0,49±0,44	0,11±0,16	215,92±67,71	46,01±53,17	2
	C	< LD	0,88±0,41	4,01±2,09	1,20±0,48	1,33±0,76	16,31±5,63	40,18±38,95	3
	V	< LD	0,50±0,47	3,06±0,50	0,60±0,65	1,61±1,17	23,24±3,68	124,23±147,53	3
ES	G	< LD	< LD	1,76±0,63	0,43±0,16	0,77±0,19	181,17±15,87	24,44±31,59	2
	C	< LD	0,73±0,89	2,41±0,37	0,98±0,10	1,33±1,29	17,93±3,32	36,60±32,00	3
	V	< LD	0,26±0,23	2,42±1,70	0,45±0,24	0,82±0,60	28,60±16,69	49,33±10,69	3
L	G	< LD	0,04±0,06	3,71±1,27	0,47±0,38	0,59±0,34	261,79±12,55	65,00±23,67	3
	C	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0
	V	< LD	0,23±0,40	2,90±1,80	0,72±0,39	1,41±0,85	32,00±5,52	85,72±123,24	3
RI	G	< LD	< LD	4,19±0,00	0,46±0,0	0,52±0,00	199,16±0,00	10,45±0,0	1
	C	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0
	V	< LD	< LD	2,76±2,16	2,05±3,13	0,11±0,11	16,89±6,88	34,48±50,21	3
Límite máximo permisible		0,05*	12-13***	3,9****	70-80***	0,2**	9,75*****	500*	--

* (EC, 2006, pp. 19,20)

** (FAO/WHO,2002, p. 11)

*** (FDA, 2001, p. 111)

**** (Mol et al., 2010, p. 211)

***** (Mol et al., 2010, p. 211)

Las celdas en rojo indican valores superiores a los límites máximos permitidos

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

NC: No capturado

G: Guanchiche

C: Carachama

V: Vieja

NC: No capturado

N: Tamaño de la muestra

LD: Límite de detección

3.5.8.2. Comparación de la concentración de metales pesados en peces con los niveles de ingesta diaria tolerable.

FAO/WHO (2004) da valores máximos aceptables o niveles de ingesta tolerable para seis (Cd, Cu, Fe, Pb, Zn y Hg) de los diez elementos analizados (pp. 7-72), mientras que en el libro “*Present Knowledge in Nutrition*” compilado por Ziegler (1996), se obtuvieron los valores de la ingesta diaria en mg/día para los elementos Cr, Cu, Fe, Ni, V y Zn (Cousins, 1996, p. 300; Linder, 1996, p. 315; Nielsen, 1996, pp. 362, 369; Stoecker, 1996, p. 348; Yip y Dalman, 1996, p. 286). Además se tomaron los valores de ingesta máxima tolerable de dos referencias que dan valores para todos los elementos a excepción del Fe y V (FSA, 2008, pp. 20-129; RIVM, 2001, pp. 16-19).

Las referencias que se mencionan en el párrafo anterior dan los valores de ingesta tolerable en diferentes unidades, estos datos se corrigieron para obtener el valor de la ingesta tolerable en mg/día, como se indica en el Anexo XXVI. Estos resultados se reportan en Tabla 3.81.

Tabla 3.81. Niveles de ingesta diaria (mg/día) para metales pesados

METAL	FAO/WHO (2004)	Ziegler (1996)	FSA (2008)	RIVM (2001)
Ba	--	--	IMT: 1,2	IMT: 1,2
Cd	IT: 0,06	--	IT: 0,06	IMT 0,03
Cr	--	IR: 0,05-0,2 *	IMT: 9 (Cr ⁺³)	IMT: 300 (Cr ⁺³); 0,3 (Cr ⁺⁶)
Cu	IMT: 30	IR: 2-3 **	IMT: 10	IMT: 8,4
Fe	IMT: 48	IR: 10-15 ***	--	--
Ni	--	IR: 0,025-0,035 ****	IMT: 0,72	IMT: 3
V	--	IMT: 10-20 ****	--	--
Pb	IT: 0,21	--	IT: 0,21	IMT: 0,21
Zn	INT: 60	IR: 12-15 *****	IMT: 18-60	IMT: 30
Hg	IT:0,043	--	IMT: 0,12	IMT: 0,12 (orgánico); 0,006 (inorgánico)

IT: Ingesta Tolerable

IR: Ingesta Recomendada

IMT: Ingesta Máxima Tolerable

(FAO/WHO, 2004, pp. 7-72)

(FSA, 2008, pp. 20-129)

(RIVM, 2001, pp. 16-19)

* (Stoecker, 1996, p. 348)

** (Linder, 1996, p. 315)

*** (Yip y Dalman, 1996, p. 286)

**** (Nielsen, 1996, pp. 362, 369)

***** (Cousins, 1996, p. 300)

La concentración de metales pesados en base húmeda se convirtió al valor de ingesta diaria; se consideró un consumo de 0,4 kg por semana según lo que determinó Webb et al. (2004) para habitantes de la Amazonía ecuatoriana en las riveras del Río Napo entre el Coca y Pañacocha (p. 66). El ejemplo de cálculo se explica en el Anexo XXVII, y los resultados se muestran en las Tablas 3.82 y 3.83 para la comparación de músculos y vísceras, respectivamente

Al realizar el análisis de la Tabla 3.82 se observa que la concentración de metales pesados en los músculos de peces se mantiene bajo el nivel de ingesta tolerable para todos los elementos bajo estudio, esto indica que no existe una acumulación considerable en los músculos.

En la Tabla 3.83 se presenta la comparación de la ingesta diaria de metales pesados que corresponden a las vísceras y se nota que el hierro presenta valores superiores a la ingesta diaria con mayor frecuencia (mayor número de celdas rojas), que el níquel y bario; los elementos restantes no presentan valores a la ingesta diaria recomendada.

Es particularmente importante la presencia de Ba en las Estaciones Norte y Sur, así como el Ni en los cuatro puntos de muestreo ya que estos elementos se asocian con la presencia de actividades petroleras y la presencia en crudos (Cabrera, 2008, p. 22; Speight, 2007, pp. 192, 193, 382; Hettler, 1996, p. 24).

Del análisis anterior se puede concluir que los músculos de los peces analizados no constituyen una fuente de metales pesados sobre el valor de ingesta diaria recomendada, si bien la presencia de Fe, Ba y Ni en las vísceras superan al límite de ingesta diaria recomendada o ingesta máxima tolerable en algunos de los sitios de muestreo, estos valores son netamente referenciales, ya que las vísceras de peces no se consideran parte del consumo humano.

Tabla 3.82. Comparación de metales pesados en músculos de peces con la ingesta diaria recomendada

SITIO	ESPECIE	Ba (mg/día)	Cd (mg/día)	Cr (mg/día)	Cu (mg/día)	Fe (mg/día)	Ni (mg/día)	V (mg/día)	Pb (mg/día)	Zn (mg/día)	Hg (µg/día)	N
EN	G	< LD	< LD	< LD	< LD	0,071± 0,027	< LD	< LD	< LD	0,371± 0,147	< LD	2
	C	< LD	< LD	0,002± 0,004	0,004± 0,004	0,285± 0,222	< LD	< LD	< LD	0,362± 0,088	< LD	3
	V	< LD	< LD	0,008± 0,013	0,002± 0,002	0,253± 0,221	< LD	< LD	< LD	0,395± 0,125	< LD	3
ES	G	< LD	< LD	< LD	< LD	0,128± 0,087	< LD	< LD	< LD	0,430± 0,138	< LD	2
	C	< LD	< LD	0,002± 0,003	0,007± 0,010	0,231± 0,147	< LD	< LD	< LD	0,485± 0,185	< LD	3
	V	< LD	< LD	0,003± 0,004	0,039± 0,057	0,146± 0,102	< LD	< LD	< LD	0,653± 0,462	< LD	3
L	G	< LD	< LD	< LD	0,001± 0,002	0,076± 0,025	< LD	< LD	< LD	0,382± 0,073	< LD	3
	C	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0
	V	< LD	< LD	< LD	0,000± 0,001	0,081± 0,019	< LD	< LD	< LD	0,396± 0,032	< LD	3
RI	G	< LD	< LD	< LD	0,001± 0,00	0,085± 0,00	< LD	< LD	< LD	0,315± 0,00	< LD	1
	C	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0
	V	< LD	< LD	0,003± 0,005	0,013± 0,010	0,167± 0,034	< LD	< LD	< LD	0,414± 0,100	< LD	3
FAO/WHO (2004)		NR	IT: 0,06	NR	IMT: 30	IMT: 48	NR	NR	IT: 0,21	IMT: 60	IT: 43	--
Ziegler (1996)		NR	NR	IR: 0,05-0,2*	IR: 2-3	IR: 10-15	IR: 0,025-0,035	IMT: 10-20	NR	IR: 12-15	NR	--
FSA (2008)		IMT: 1,2	IT: 0,06	IMT: 9 (Cr ⁺³)	IMT: 10	NR	IMT: 0,72	NR	IT: 0,21	IMT: 18-60	IMT: 120	--
RIVM (2001)		IMT: 1,2	IMT 0,03	IMT: 300 (Cr ⁺³) 0,3 (Cr ⁺⁶)	IMT: 8,4	NR	IMT: 3	NR	IMT: 0,21	IMT: 30	IMT: 120 (orgánico) 6 (inorgánico)	--

V: Vieja

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

G: Guanchiche

C: Carachama

IR: Ingesta Recomendada

IMT: Ingesta Máxima Tolerable

(FAO/WHO, 2004, pp. 7-72)

(FSA, 2008, pp. 20-129)

(RIVM, 2001, pp. 18,19)

* (Stoecker, 1996, p. 348)

** (Linder, 1996, p. 315)

*** (Yip y Dalman, 1996, p. 286)

**** (Nielsen, 1996, pp. 362, 369)

***** (Cousins, 1996, p. 300)

Tabla 3.83. Comparación de metales pesados en vísceras de peces con la ingesta diaria recomendada

SITIO	ESPECIE	Ba (mg/día)	Cd (mg/día)	Cr (mg/día)	Cu (mg/día)	Fe (mg/día)	Ni (mg/día)	V (mg/día)	Pb (mg/día)	Zn (mg/día)	Hg (µg/día)	N
EN	G	< LD	< LD	< LD	0,151±0,093	19,726± 17,898	0,028± 0,025	< LD	0,006±0,009	12,338± 3,869	2,63± 3,04	2
	C	3,69± 1,85	< LD	0,050±0,023	0,229±0,119	92,461± 20,457	0,068± 0,027	< LD	0,076±0,043	0,932±0,321	2,30± 2,23	3
	V	1,24± 2,15	< LD	0,029±0,027	0,175±0,029	86,206± 68,579	0,034± 0,037	< LD	0,092±0,067	1,328±0,210	7,10± 8,43	3
ES	G	< LD	< LD	< LD	0,101±0,036	6,696± 0,447	0,024± 0,009	< LD	0,044±0,011	10,352±0,907	1,40± 1,80	2
	C	2,07± 0,42	< LD	0,042±0,051	0,138±0,021	103,179± 24,633	0,056± 0,006	< LD	0,076±0,073	1,025±0,190	2,09± 1,83	3
	V	0,39± 0,68	< LD	0,015±0,013	0,138±0,097	43,309± 50,757	0,025± 0,014	< LD	0,047±0,034	1,634± 0,954	2,82± 0,61	3
L	G	0,12± 0,21	< LD	0,002±0,004	0,212±0,073	23,977± 9,602	0,027± 0,022	< LD	0,034±0,019	14,959±0,717	3,71± 1,35	3
	C	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0
	V	1,13± 1,25	< LD	0,013±0,023	0,166±0,103	57,600± 49,937	0,041± 0,022	< LD	0,047±0,034	1,829±0,315	4,90± 7,04	3
RI	G	< LD	< LD	< LD	0,240±0,000	17,026± 0,000	0,026± 0,000	< LD	0,034±0,019	11,380±0,000	0,60± 0,00	1
	C	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0
	V	0,09± 0,16	< LD	< LD	0,157±0,124	19,449± 25,366	0,117± 0,179	< LD	0,081±0,049	0,965±0,393	1,97± 2,87	3
FAO/WHO (2004)	NR	IT: 0,06	NR	IMT: 30	IMT: 48	NR	NR	NR	IT: 0,21	IMT: 60	IT: 43	--
Ziegler (1996)	NR	NR	IR: 0,05-0,2*	IR: 2-3**	IR: 10-15***	IR: 0,025- 0,035****	IR: 0,025- 0,035****	IMT: 10-20****	NR	IR: 12-15*****	NR	--
FSA (2008)	IMT: 1,2	IT: 0,06	IMT: 9 (Cr ⁺³)	IMT: 10	NR	NR	IMT: 0,72	NR	IT: 0,21	IMT: 18-60	IMT: 120	--
RIVM (2001)	IMT: 1,2	IMT 0,03	IMT: 300 (Cr ⁺³) 0,3 (Cr ⁺⁶)	IMT: 8,4	NR	NR	IMT: 3	NR	IMT: 0,21	IMT: 30	IMT: 120 (orgánico) 6 (inorgánico)	--

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

G: Guanchiche

C: Carachama

V: Vicia

N: Tamaño de la muestra

LD: Límite de detección

NR: No reporta

NC: No capturado

IT: Ingesta Tolerable

IR: Ingesta Recomendada

IMT: Ingesta Máxima Tolerable

FAO: Food and Agriculture Organization

WHO: World Health Organization

(FAO/WHO, 2004, pp. 7-72)

(FSA, 2008, pp. 20-129)

(RIVM, 2001, pp. 18,19)

* (Stoecker, 1996, p. 348)

** (Linder, 1996, p. 315)

*** (Yip y Dalman, 1996, p. 286)

**** (Nielsen, 1996, pp. 362, 369)

***** (Cousins, 1996, p. 300)

3.5.9. ÍNDICE DE POLUCIÓN POR METALES (IPM) EN PECES

El índice de polución por metales (IPM) es un modelo matemático que permite presentar la concentración de un grupo de metales en peces como un valor único y agrupa a los peces en dos categorías “contaminado” y “no contaminado” (Teodorovic, Djukic, Maletin, Miljanovic y Jugovac, 2000, p. 59).

El IPM se construye a partir de la suma de las razones de la concentración de cada uno de los metales con respecto a un valor de referencia. El logaritmo de esta sumatoria constituye el IPM y si este valor es superior a 1 se puede calificar al ecosistema acuático como “contaminado” (Teodorovic et al., 2000).

Teodorovic et al. (2000) recalca la importancia del IPM en el uso de peces como especies indicadoras de la contaminación en ecosistemas acuáticos (p. 59); en el presente estudio el IPM se utilizó como un parámetro cuantitativo que permite establecer la escala de concentración en las distintas especies y sitios de muestreo.

Con los datos de las Tablas 3.82 y 3.83 se obtuvieron los valores de IPM para las tres especies de estudio en cada sitio, el área total (CIS1) y en el área de influencia directa (CIS2).

El ejemplo de cálculo del índice de polución por metales (IPM) se indica en el Anexo XXVIII y los resultados se reportan en Tabla 3.84 para los músculos y en la Tabla 3.85 para las vísceras.

Según los resultados de la Tabla 3.84 se categorizó a los músculos de los peces bajo estudio como “no contaminados” y de la Tabla 3.85 se categorizó a Guanchiche y Vieja como “no contaminados”, Carachama es la única de las especies que muestra valores de IPM superior a uno en las Estaciones Norte y Sur por lo que se categorizan como “contaminado”; en la Laguna y el Río Itaya no se puede afirmar nada respecto a la contaminación en Carachama debido a la ausencia de ejemplares durante la recolección.

Tabla 3.84. Índice de polución por metales en músculos de peces

SITIO	ESPECIE	SUMA	IPM	CLASIFICACIÓN*
EN	G	0,029	-1,53	No contaminado
	C	0,054	-1,26	No contaminado
	V	0,084	-1,08	No contaminado
ES	G	0,037	-1,43	No contaminado
	C	0,060	-1,22	No contaminado
	V	0,081	-1,09	No contaminado
L	G	0,031	-1,51	No contaminado
	C	ND	ND	ND
	V	0,032	-1,50	No contaminado
RI	G	0,027	-1,57	No contaminado
	C	ND	ND	ND
	V	0,058	-1,24	No contaminado
CIS1	G	0,031	-1,51	No contaminado
	C	ND	ND	ND
	V	0,064	-1,20	No contaminado
CIS2	G	0,033	-1,49	No contaminado
	C	0,057	-1,24	No contaminado
	V	0,066	-1,18	No contaminado

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya;

ND: No determinado

G: Guanchiche

C: Carachama

V: Vieja;

IPM: Índice de polución por metales

CIS1: Todos los puntos de muestreo;

CIS2: Todos los puntos de muestreo a excepción del Río Itaya

* (Teodorovic et al., 2000, p. 59)

En base a los valores de IPM de la Tabla 3.84 y de la Tabla 3.85 se puede establecer una escala de acumulación en los peces; tanto en músculos y vísceras el valor del IPM disminuye en el siguiente orden: Carachama, Vieja y Guanchiche, por lo que se puede afirmar que Guanchiche es la especie que menos acumulación de metales pesados presenta, luego se encuentra Vieja; Carachama es la especie que más acumulación de metales pesados presentó durante este estudio, es importante notar que Carachama es una especie bentónica detritívora, esto explicaría su acumulación de metales pesados a partir de los sedimentos que le sirven como fuente de alimento.

Tabla 3.85. Índice de polución por metales en vísceras de peces

SITIO	ESPECIE	SUMA	IPM	CLASIFICACIÓN*
EN	G	3,078	0,49	No contaminado
	C	11,986	1,08	Contaminado
	V	8,647	0,94	No contaminado
ES	G	2,098	0,32	No contaminado
	C	10,938	1,04	Contaminado
	V	4,446	0,65	No contaminado
L	G	3,796	0,58	No contaminado
	C	ND	ND	ND
	V	6,533	0,82	No contaminado
RI	G	2,892	0,46	No contaminado
	C	ND	ND	ND
	V	5,263	0,72	No contaminado
CIS1	G	2,966	0,47	No contaminado
	C	ND	ND	ND
	V	6,222	0,79	No contaminado
CIS2	G	2,991	0,48	No contaminado
	C	11,462	1,06	Contaminado
	V	6,542	0,82	No contaminado

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

ND: No determinado

G: Guanchiche

C: Carachama

V: Vieja;

IPM: Índice de polución por metales

CIS1: Todos los puntos de muestreo;

CIS2: Todos los puntos de muestreo a excepción del Río Itaya

* (Teodorovic et al., 2000, p. 59)

Al tomar en cuenta los sitios de muestreo se tiene que la acumulación de metales pesados en el Guanchiche disminuye en el siguiente orden: Estación Sur, Laguna, Estación Norte y Río Itaya en los músculos y en el orden: Laguna, Estación Norte, Estación Sur y Río Itaya en las vísceras. En el caso de Vieja el orden es en sentido descendente: Estación Norte, Estación Sur, Río Itaya y Laguna para los músculos, mientras que en las vísceras se tiene: Estación Norte, Laguna, Río Itaya y Estación Sur. En Carachama no se pudo analizar el orden del IPM con respecto a los sitios de muestreo debido a la ausencia de especímenes en la Laguna y Río Itaya.

3.5.10.COMPARACIÓN DEL GUANCHICHE EN LA LAGUNA

En la Laguna de Petroindustrial se obtuvieron ejemplares de Guanchiche en las tres fechas de muestreo; se extrajeron los músculos, las vísceras y el hígado, y se analizó la concentración de metales pesados en cada una de estos tejidos para encontrar un patrón de acumulación. Los resultados de las determinaciones analíticas que se presentan en la Tabla AXXIX.2 se transformaron a relación de pesos como se indica en el Anexo XIX y se reportan en la Tabla 3.86 a partir de estos datos se calculó la media y la desviación estándar que se indican en la Tabla 3.87 y se realizaron los gráficos que se muestran en la Figura 3.11.

Según los resultados de la Tabla 3.86 los metales Ba, Cd y V no presentan valores sobre el LD en los músculos, vísceras e hígado de Guanchiche, la concentración de Cr es superior al LD solo en el mes de mayo; los datos que se obtuvieron para Cu, Fe, Ni Pb, Zn y Hg se encuentran sobre el LD en todas las fechas de muestreo, a excepción del Pb en el hígado, este dato se tomó como cero para efectos de cálculo. De las medias de la Tabla 3.87 y de los gráficos de la Figura 3.11, se encontró los patrones de acumulación que se reportan en la Tabla 3.88; según esta tabla se encuentra que los elementos Cr, Cu y Fe se acumulan mayormente en el hígado, mientras que el músculo es el tejido que presenta la menor acumulación. El Ni presenta un patrón de acumulación totalmente opuesto al Cr, Cu y Fe con una mayor presencia en el músculo y una menor en el hígado. Pb y Zn muestran una mayor acumulación en las vísceras, seguido del hígado y la menor concentración en los músculos. El Hg presenta una acumulación ligeramente mayor en el hígado que en el músculo mientras que las vísceras presentan la concentración menor.

De acuerdo a estos resultados se puede afirmar que la mayoría de metales pesados presentan una mayor acumulación en el hígado de los peces, las vísceras presentan una acumulación de metales inferior al hígado y superior a los músculos. El músculo es el órgano que menor concentración de metales pesados acumula, estos resultados coinciden con los encontrados en otros estudios similares (Osman y Kloas, 2010, p. 398; Sánchez, 2008, p. 94; Dural y Bickici, 2010, p. 1380; Zhang et al., 2007, p. 953).

Tabla 3.86. Concentración* (base seca) de metales pesados en músculo, vísceras e hígado en Guanchiche de la Laguna

Tejido	MES	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Hg (mg/kg)
Músculo	Mayo	< LD	< LD	0,80	0,50	7,36	1,49	< LD	1,99	27,06	507,36
	Julio	< LD	< LD	< LD	1,99	11,13	1,09	< LD	0,99	21,07	228,54
	Octubre	< LD	< LD	< LD	< LD	6,54	1,29	< LD	0,99	28,25	545,20
Vísceras	Mayo	< LD	< LD	0,80	13,11	1134,85	0,40	< LD	2,00	1014,21	290,12
	Julio	< LD	< LD	< LD	7,33	624,85	0,59	< LD	3,91	1122,90	400,55
	Octubre	< LD	< LD	< LD	5,69	312,38	2,00	< LD	1,00	895,71	19,96
Hígado	Mayo	< LD	< LD	0,97	51,99	9691,78	0,49	< LD	0,97	850,66	525,70
	Julio	< LD	< LD	< LD	20,41	7344,29	0,40	< LD	< LD	423,93	258,86
	Octubre	< LD	< LD	< LD	23,14	9273,94	1,59	< LD	3,97	831,84	516,49

*N: valores únicos

LD: Límite de detección

Tabla 3.87. Concentración promedio* (base seca) de metales pesados en músculo, vísceras e hígado en Guanchiche de la Laguna

Tejido	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Hg (µg/kg)
Músculo	< LD	< LD	0,27±0,46	0,83±1,03	8,34±2,45	1,29±0,20	< LD	1,32±0,58	25,46±3,85	460,14±172,94
Vísceras	< LD	< LD	0,27±0,46	8,71±3,90	690,69±415,17	0,99±0,87	< LD	2,30±1,48	1010,94±113,63	269,58±195,80
Hígado	< LD	< LD	0,32±0,56	31,85±17,49	8770,00±1252,26	0,82±0,66	< LD	1,65±2,07	702,15±241,12	466,85±151,47

* Media± DE; DE: Desviación Estándar

N:3

LD: Límite de detección

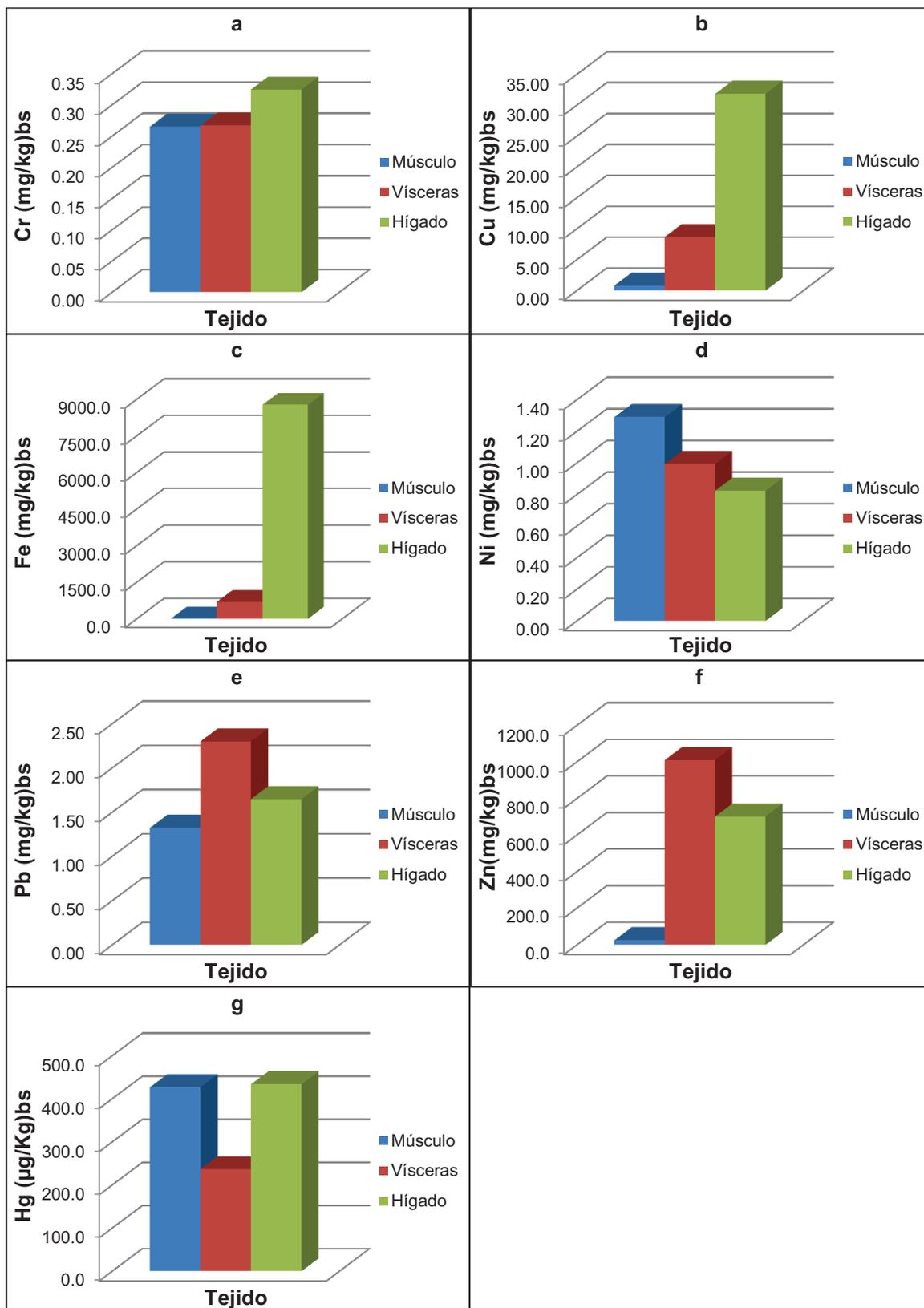


Figura 3.11. Concentración de metales pesados en músculos, vísceras e hígado de Guanabacoa de la Laguna de Petroindustrial

Tabla 3.88. Patrones de acumulación de metales pesados en Guanchiche (*Hoplias malabaricus*)

METAL	PATRÓN DE ACUMULACIÓN
Ba	NI
Cd	NI
Cr	HG=VS>MS
Cu	HG>VS>MS
Fe	HG>VS>MS
Ni	MS>VS>HG
V	NI
Pb	VS>HG>MS
Zn	VS>HG>MS
Hg	HG>MS>VS

MS: músculo

VS: vísceras

HG: hígado

NI: no identificado (datos menores al LD)

3.6. ANÁLISIS DE CORRELACIÓN DE METALES PESADOS ENTRE COMPONENTES DEL MEDIO BIÓTICO Y ABIÓTICO

En este trabajo se realizó un análisis de correlación lineal de Pearson. Se obtuvo el coeficiente de correlación lineal entre variables y el valor de probabilidad (valor-p). El coeficiente de correlación se encuentra entre -1 y +1 y mide la fuerza de la relación lineal entre variables; el valor-p indica la significancia estadística de la estimación de las correlaciones, así: un valor-p menor a 0,05 indica una correlación lineal estadísticamente significativa a un nivel de confianza del 95 %.

Para establecer el grado de correlación existente de la concentración de cada metal entre los componentes agua, sedimento y peces se tomaron en cuenta los casos completos que presentan valores superiores al límite de detección. A continuación se reportan y discuten los resultados que corresponden a cada uno de los sitios de muestreo.

3.6.1. ESTACIÓN NORTE

Para el análisis de correlación en la Estación Norte se obtuvieron seis casos completos que corresponden a las muestras de agua, sedimentos, músculos y vísceras de la Carachama y Vieja; el Guanchiche constituye un caso incompleto debido a la ausencia de ejemplares durante la captura en el mes de mayo por lo que no se lo consideró al momento del análisis de correlación. Los elementos que presentaron al menos dos grupos de casos completos con valores sobre el límite de detección para realizar el análisis de correlación fueron: Ba, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn.

Para el análisis de correlación de bario en la Estación Norte de los seis casos completos únicamente el sedimento y las vísceras de Carachama presentan valores superiores al límite de detección; la matriz de correlación para el bario se indica en la Tabla 3.89.

Tabla 3.89. Matriz de correlación de bario entre componentes correspondientes a la Estación Norte

COMPONENTES		Sedimento	C- vísceras
Sedimento	r	1,000	--
	valor-p	0,000	--
C-vísceras	r	-1,000	1,000
	valor-p	0,013	0,000

N: 3; C: Carachama; r: Coeficiente de correlación lineal

De acuerdo a estos resultados se puede concluir con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Estación Norte existe una correlación lineal en la concentración de bario entre los sedimentos y las vísceras de Carachama.

Del análisis de correlación de cromo en la Estación Norte se obtuvieron seis casos completos, de los cuales únicamente tres (agua, sedimento y vísceras en Carachama) presentan valores superiores al límite de detección. La matriz de correlación para el cromo se indica en la Tabla 3.90. De acuerdo a estos resultados se concluye que en la Estación Norte no existe una correlación lineal en la concentración de cromo entre el agua, los sedimentos y las vísceras de Carachama a un nivel de confianza superior al 95 %.

Tabla 3.90. Matriz de correlación de cromo entre componentes correspondientes a la Estación Norte

COMPONENTES		Agua	Sedimento	C-vísceras
Agua	r	1,000	--	--
	valor-p	0,000	--	--
Sedimento	r	-0,560	1,000	--
	valor-p	0,621	0,000	--
C-vísceras	r	0,991	-0,442	1,000
	valor-p	0,087	0,709	0,000

N: 3; C: Carachama; r: Coeficiente de correlación lineal

De los seis casos completos que se obtuvieron para el cobre en la Estación Norte se tienen cuatro que presentan valores de cobre superiores al límite de detección. La matriz de correlación para el cobre se indica en la Tabla 3.91. De acuerdo a estos resultados se concluye que en la Estación Norte el cobre no presenta correlaciones lineales a un nivel de confianza superior al 95 % entre ninguno de los pares formados por los componentes bióticos y abióticos.

Tabla 3.91. Matriz de correlación de cobre entre componentes correspondientes a la Estación Norte

COMPONENTES		Sedimento	C-músculo	C-vísceras	V-vísceras
sedimento	r	1,000	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--
C-músculo	r	-0,900	1,000	--	--
	valor-p	0,287	0,000	--	--
C vísceras	r	0,165	-0,579	1,000	--
	valor-p	0,894	0,607	0,000	--
V vísceras	r	0,987	-0,818	0,005	1,000
	valor-p	0,103	0,390	0,997	0,000

N: 3; C: Carachama; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

El hierro presenta valores sobre el límite de detección para los seis casos completos que se obtuvieron en la Estación Norte. La matriz de correlación para el hierro se indica en la Tabla 3.92. De acuerdo a estos resultados se concluye que en la Estación Norte el hierro no presenta correlaciones lineales estadísticamente significativas a un nivel de confianza superior al 95 % entre ninguno de los pares formados.

Tabla 3.92. Matriz de correlación de hierro entre componentes correspondientes a la Estación Norte

COMPONENTES		Agua	Sedimento	C-músculo	C-vísceras	V- músculo	V-vísceras
Agua	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Sedimento	r	0,986	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,108	0,000	--	--	--	--
C-músculo	r	-0,666	-0,530	1,000	--	--	--
	valor-p	0,536	0,644	0,000	--	--	--
C-vísceras	r	0,382	0,532	0,436	1,000	--	--
	valor-p	0,751	0,643	0,713	0,000	--	--
V-músculo	r	0,848	0,746	-0,960	-0,167	1,000	--
	valor-p	0,356	0,464	0,180	0,893	0,000	--
V-vísceras	r	0,543	0,677	0,266	0,984	0,014	1,000
	valor-p	0,635	0,527	0,829	0,116	0,991	0,000

N: 3; C: Carachama; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

El níquel presenta valores sobre el límite de detección para tres de los seis casos completos que se obtuvieron en la Estación Norte. La matriz de correlación para el níquel se indica en la Tabla 3.93.

Tabla 3.93. Matriz de correlación de níquel entre componentes correspondientes a la Estación Norte

COMPONENTES		sedimento	C-vísceras	V-vísceras
Sedimento	r	1,000	--	--
	valor-p	0,000	--	--
C-vísceras	r	-0,754	1,000	--
	valor-p	0,456	0,000	--
V-vísceras	r	-0,861	0,316	1,000
	valor-p	0,339	0,796	0,000

N: 3; C: Carachama; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

De acuerdo a estos resultados se concluye que en la Estación Norte el níquel no presenta correlaciones lineales estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre ninguno de los pares formados por los sedimentos y las vísceras de Carachama y Vieja.

El plomo en la Estación Norte presenta valores sobre el límite de detección para tres casos completos. La matriz de correlación para el plomo se indica en la

Tabla 3.94. De acuerdo a estos resultados se concluye que en la Estación Norte el plomo no presenta correlaciones lineales estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre ninguno de los pares formados por los componentes.

Tabla 3.94. Matriz de correlación de plomo entre componentes correspondientes a la Estación Norte

COMPONENTES		Sedimento	C-vísceras	V-vísceras
Sedimento	r	1,000	--	--
	valor-p	0,000	--	--
C-vísceras	r	0,986	1,000	--
	valor-p	0,105	0,000	--
V-vísceras	r	-0,970	-0,997	1,000
	valor-p	0,157	0,051	0,000

N: 3; C: Carachama; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

El zinc presenta valores sobre el límite de detección para los seis casos completos que se obtuvieron en la Estación Norte. La matriz de correlación para el zinc se indica en la Tabla 3.95. De acuerdo a estos resultados se concluye que en la Estación Norte el zinc presenta una correlación lineal estadísticamente significativa a un nivel de confianza superior al 95 % entre el músculo de Carachama y el músculo de Vieja.

Tabla 3.95. Matriz de correlación de zinc entre componentes correspondientes a la Estación Norte

COMPONENTES		Agua	Sedimento	C-músculo	C-vísceras	V-músculos	V-vísceras
Agua	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Sedimento	r	-0,297	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,808	0,000	--	--	--	--
C-músculos	r	0,067	0,933	1,000	--	--	--
	valor-p	0,957	0,235	0,000	--	--	--
C-vísceras	r	0,979	-0,095	0,270	1,000	--	--
	valor-p	0,132	0,940	0,826	0,000	--	--
V-músculo	r	-0,135	-0,906	-0,998	-0,335	1,000	--
	valor-p	0,914	0,278	0,043	0,782	0,000	--
V-vísceras	r	-0,472	-0,702	-0,911	-0,643	0,937	1,000
	valor-p	0,687	0,505	0,270	0,556	0,227	0,000

N: 3; C: Carachama; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

3.6.2. ESTACIÓN SUR

Para el análisis de correlación en la Estación Sur se obtuvieron seis casos completos que corresponden a las muestras de agua, sedimentos, músculos y vísceras de la Carachama y Vieja; el Guanchiche constituye un caso incompleto debido a la ausencia de ejemplares durante la captura en el mes de mayo por lo que no se lo consideró al momento del análisis de correlación.

Los elementos que presentaron al menos dos grupos de casos completos con valores sobre el límite de detección para realizar el análisis de correlación fueron: Ba, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn. Los resultados para estos metales se discuten a continuación.

Para el análisis de correlación de bario en la Estación Sur únicamente las vísceras de Carachama y el sedimento presentan valores superiores al límite de detección. De acuerdo a la matriz de correlación para el bario que se presenta en la Tabla 3.96 se puede concluir con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Estación Sur no existe correlación lineal en la concentración de bario entre los sedimentos y las vísceras de Carachama.

Tabla 3.96. Matriz de correlación de bario entre componentes correspondientes a la Estación Sur

COMPONENTES		Sedimento	C-vísceras
Sedimento	r	1,000	--
	valor-p	0,000	--
C-vísceras	r	0,707	1,000
	valor-p	0,501	0,000

N: 3; C: Carachama; r: Coeficiente de correlación lineal

Para el análisis de correlación de cromo en la Estación Sur de los seis casos completos únicamente el agua y el sedimento presentan valores superiores al límite de detección; La matriz de correlación para el cromo se indica en la Tabla 3.97, estos resultados permiten concluir con un nivel de confianza del 95 % que en la Estación Sur no existe correlación lineal en la concentración de cromo entre el agua y los sedimentos.

Tabla 3.97. Matriz de correlación de cromo entre componentes correspondientes a la Estación Sur

COMPONENTES		Agua	Sedimento
Agua	r	1,000	--
	valor-p	0,000	--
Sedimento	r	-0,039	1,000
	valor-p	0,975	0,000

N: 3; r: Coeficiente de correlación lineal

El cobre en la Estación Sur presenta valores sobre el límite de detección en cuatro grupos de datos. La matriz de correlación para el cobre se indica en la Tabla 3.98

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.98 se puede concluir con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Estación Sur no existe correlación lineal en la concentración de cobre entre los componentes sedimento, vísceras de Carachama y músculos y vísceras de Vieja.

Tabla 3.98. Matriz de correlación de cobre entre componentes correspondientes a la Estación Sur

COMPONENTES		Sedimento	C-vísceras	V-músculo	V-vísceras
Sedimento	r	1,000	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--
C-vísceras	r	-0,096	1,000	--	--
	valor-p	0,939	0,000	--	--
V-músculo	r	-0,793	0,683	1,000	--
	valor-p	0,417	0,5217	0,000	--
V-vísceras	r	0,627	-0,836	-0,972	1,000
	valor-p	0,569	0,370	0,152	0,000

N: 3; C: Carachama; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

La matriz de correlación para el hierro se indica en la Tabla 3.99. De acuerdo a estos resultados se puede concluir con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Estación Sur no existe correlación lineal en la concentración de hierro entre ninguno de los casos completos que presentan valores sobre el límite de detección.

Tabla 3.99. Matriz de correlación de hierro entre componentes correspondientes a la Estación Sur

COMPONENTES		Agua	Sedimento	C-músculo	C-vísceras	V-músculo	V-vísceras
Agua	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Sedimento	r	-0,080	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,949	0,000	--	--	--	--
C-músculo	r	0,587	-0,854	1,000	--	--	--
	valor-p	0,601	0,348	0,000	--	--	--
C-vísceras	r	-0,879	0,545	-0,902	1,000	--	--
	valor-p	0,316	0,633	0,285	0,000	--	--
V-músculo	r	0,937	-0,424	0,833	-0,990	1,000	--
	valor-p	0,228	0,722	0,373	0,088	0,000	--
V-vísceras	r	-0,855	-0,449	-0,081	0,504	-0,619	1,000
	valor-p	0,347	0,704	0,948	0,663	0,575	0,000

N: 3; C: Carachama; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

El níquel presenta valores sobre el límite de detección en tres de los seis casos completos. La matriz de correlación de la Tabla 3.100 permite concluir con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Estación Sur no existe correlación lineal en la concentración de níquel entre ninguno de los tres componentes que presentan valores sobre el límite de detección.

Tabla 3.100. Matriz de correlación de níquel entre componentes correspondientes a la Estación Sur

COMPONENTES		Sedimento	C-vísceras	V-vísceras
Sedimento	r	1,000	--	--
	valor-p	0,000	--	--
C-vísceras	r	0,322	1,000	--
	valor-p	0,791	0,000	--
V-vísceras	r	0,951	0,015	1,000
	valor-p	0,200	0,991	0,000

N: 3; C: Carachama; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

El plomo en la Estación Sur presenta valores sobre el límite de detección en tres de los seis casos completos. La matriz de correlación para el níquel se indica en la Tabla 3.101, de acuerdo a estos resultados y con un nivel de confianza superior al 95 % se encontró que en la Estación Sur no existe correlación lineal

en la concentración de plomo entre ninguno de los tres componentes que presentan valores sobre el límite de detección.

Tabla 3.101. Matriz de correlación de plomo entre componentes correspondientes a la Estación Sur

COMPONENTES		Sedimento	C-vísceras	V-vísceras
Sedimento	r	1,00	--	--
	valor-p	0,00	--	--
C-vísceras	r	0,134	1,00	--
	valor-p	0,915	0,00	--
V-vísceras	r	0,982	-0,056	1,00
	valor-p	0,121	0,964	0,00

N: 3; C: Carachama; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

La matriz de correlación para el zinc se indica en la Tabla 3.102. Los seis casos completos presentan valores sobre el límite de detección. De acuerdo a estos resultados se puede afirmar con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Estación Sur existe correlación lineal en la concentración de Zn entre el agua con el músculo de Vieja y entre el músculo de Carachama con las vísceras de Vieja.

Tabla 3.102. Matriz de correlación de zinc entre componentes correspondientes a la Estación Sur

COMPONENTES		Agua	Sedimento	C-músculo	C-vísceras	V-músculo	V-vísceras
Agua	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Sedimento	r	-0,983	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,117	0,000	--	--	--	--
C-músculo	r	0,963	-0,996	1,000	--	--	--
	valor-p	0,173	0,056	0,000	--	--	--
C-vísceras	r	-0,891	0,794	-0,737	1,000	--	--
	valor-p	0,300	0,416	0,472	0,000	--	--
V-músculo	r	0,999	-0,972	0,948	-0,914	1,000	--
	valor-p	0,034	0,150	0,206	0,266	0,000	--
V-vísceras	r	0,959	-0,995	1,000	-0,727	0,943	1,000
	valor-p	0,182	0,065	0,009	0,482	0,216	0,000

N: 3; C: Carachama; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

3.6.3. LAGUNA DE PETROINDUSTRIAL

Para el análisis de correlación en la Laguna de Petroindustrial se obtuvieron seis casos completos que corresponden a las muestras de agua, sedimentos, músculos y vísceras de Guanchiche y Vieja.

La Carachama no se considera debido a su ausencia en la Laguna de Petroindustrial durante los tres meses de muestreo.

Los elementos que presentaron al menos dos casos completos con valores sobre el límite de detección para realizar el análisis de correlación fueron Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn.

Para el análisis de correlación de cromo en la Laguna de Petroindustrial, de los seis casos completos únicamente el agua y el sedimento presentan valores superiores al límite de detección; La matriz de correlación para el cromo se indica en la Tabla 3.103 y permite afirmar con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Laguna de Petroindustrial no existe correlación lineal en la concentración de cromo entre el agua y los sedimentos.

Tabla 3.103. Matriz de correlación de cromo entre componentes correspondientes a la Laguna de Petroindustrial

COMPONENTES		Agua	Sedimento
Agua	r	1,000	--
	valor-p	0,000	--
Sedimento	r	0,414	1,000
	valor-p	0,728	0,000

N: 3; r: Coeficiente de correlación lineal

El cobre presenta valores sobre el límite de detección en tres de los seis casos completos (sedimento, vísceras de Guanchiche y vísceras de Vieja). La matriz de correlación se indica en la Tabla 3.104. Se puede concluir con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Laguna de Petroindustrial no existe correlación lineal en la concentración de cobre entre los componentes del medio biótico y abiótico.

Tabla 3.104. Matriz de correlación de cobre entre componentes correspondientes a la Laguna de Petroindustrial

COMPONENTES		Sedimento	G-vísceras	V-vísceras
Sedimento	r	1,000	--	--
	valor-p	0,000	--	--
G vísceras	r	-0,102	1,000	--
	valor-p	0,935	0,000	--
V vísceras	r	-0,879	-0,384	1,000
	valor-p	0,316	0,749	0,000

N: 3; G: Guanchiche; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

La matriz de correlación para el hierro se indica en la Tabla 3.105. De acuerdo a estos resultados se puede concluir con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Laguna de Petroindustrial existe correlación lineal en la concentración de hierro entre el agua y el músculo de Guanchiche.

Tabla 3.105. Matriz de correlación de hierro entre componentes correspondientes a la Laguna de Petroindustrial

COMPONENTES		Agua	Sedimento	G-músculo	G-vísceras	V-músculo	V-vísceras
Agua	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Sedimento	r	-0,056	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,964	0,000	--	--	--	--
G-músculo	r	1,000	-0,042	1,000	--	--	--
	valor-p	0,009	0,973	0,000	--	--	--
G-vísceras	r	-0,957	0,341	-0,953	1,000	--	--
	valor-p	0,186	0,778	0,195	0,000	--	--
V-músculo	r	-0,069	-0,992	-0,084	-0,221	1,000	--
	valor-p	0,956	0,080	0,947	0,858	0,000	--
V-vísceras	r	-0,693	-0,681	-0,703	0,456	0,767	1,000
	valor-p	0,512	0,523	0,503	0,699	0,443	0,000

N: 3; G: Guanchiche; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

El níquel en la Laguna de Petroindustrial presenta valores sobre el límite de detección en tres casos completos. La matriz de la Tabla 3.106 permite afirmar con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Laguna de Petroindustrial no existe correlación lineal en la concentración de níquel entre ninguno de los

tres componentes que presentan casos completos con valores sobre el límite de detección.

Tabla 3.106. Matriz de correlación de níquel entre componentes correspondientes a la Laguna de Petroindustrial

COMPONENTES		Sedimento	G-vísceras	V-vísceras
Sedimento	r	1,000	--	--
	valor-p	0,000	--	--
G-vísceras	r	0,731	1,000	--
	valor-p	0,478	0,000	--
V-vísceras	r	0,213	0,823	1,000
	valor-p	0,864	0,385	0,000

N: 3; G: Guanchiche; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

El plomo en la Laguna de Petroindustrial presenta valores sobre el límite de detección en tres de los seis casos completos. La matriz de correlación para el níquel se indica en la Tabla 3.107. De acuerdo a estos resultados se puede concluir con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Laguna de Petroindustrial no existe correlación lineal en la concentración de plomo entre ninguno de los tres componentes que presentan valores sobre el límite de detección.

Tabla 3.107. Matriz de correlación de plomo entre componentes correspondientes a la Laguna de Petroindustrial

COMPONENTES		Sedimento	G-vísceras	V-vísceras
Sedimento	r	1,000	--	--
	valor-p	0,000	--	--
G-vísceras	r	0,989	1,000	--
	valor-p	0,095	0,000	--
V-vísceras	r	0,207	0,350	1,000
	valor-p	0,867	0,772	0,000

N: 3; G: Guanchiche; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

La matriz de correlación para el zinc se indica en la Tabla 3.108 los seis casos completos presentan valores sobre el límite de detección y se puede afirmar con un nivel de confianza superior al 95 % que en la Laguna de Petroindustrial existe correlación lineal entre el músculo y las vísceras de Guanchiche.

Tabla 3.108. Matriz de correlación de zinc entre componentes correspondientes a la Laguna de Petroindustrial

COMPONENTES		Agua	Sedimento	G-músculo	G-vísceras	V-músculo	V-vísceras
Agua	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Sedimento	r	0,568	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,615	0,000	--	--	--	--
G- músculo	r	0,074	0,863	1,000	--	--	--
	valor-p	0,953	0,338	0,000	--	--	--
G-vísceras	r	-0,054	-0,852	-1,000	1,000	--	--
	valor-p	0,966	0,350	0,013	0,000	--	--
V-músculo	r	0,785	0,956	0,676	-0,661	1,000	--
	valor-p	0,425	0,190	0,528	0,540	0,000	--
V-vísceras	r	-0,891	-0,132	0,387	-0,406	-0,418	1,000
	valor-p	0,300	0,915	0,747	0,734	0,726	0,000

N: 3; G: Guanchiche; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

3.6.4. RÍO ITAYA

Para el análisis de correlación en el Río Itaya se obtuvieron cuatro casos completos que corresponden a las muestras de agua, sedimentos, y los músculos y vísceras de Vieja. El Guanchiche constituye un caso incompleto debido a la ausencia de ejemplares durante la captura en la primera y segunda fecha de muestreo mientras que la Carachama no se encontró en ninguna de las tres fechas de muestreo en el Río Itaya, por lo tanto no se consideran en el análisis de correlación.

Los elementos que presentaron al menos dos casos completos con valores sobre el límite de detección para realizar el análisis de correlación en el Río Itaya fueron Cr, Cu, Fe, Ni y Zn. Los resultados se discuten a continuación.

En el análisis de correlación de cromo en el Río Itaya, de los cuatro casos completos, el agua y el sedimento presentan valores superiores al límite de detección; La matriz de correlación para el cromo se indica en la Tabla 3.109 y permite concluir con un nivel de confianza superior al 95 % que en el Río Itaya no existe correlación lineal en la concentración de cromo entre el agua y los sedimentos.

Tabla 3.109. Matriz de correlación de cromo entre componentes correspondientes al Río Itaya

COMPONENTES		Agua	Sedimento
Agua	r	1,000	--
	valor-p	0,000	--
Sedimento	r	-0,908	1,000
	valor-p	0,276	0,000

N: 3; r: Coeficiente de correlación lineal

El cobre presenta valores sobre el límite de detección en tres casos completos en el Río Itaya (sedimento, músculo y vísceras de Vieja); su correspondiente matriz de correlación se indica en la Tabla 3.110.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.110 se puede afirmar con un nivel de confianza superior al 95 % que en el Río Itaya existe correlación lineal en la concentración de cobre entre el sedimento y las vísceras de Vieja.

Tabla 3.110. Matriz de correlación de cobre entre componentes correspondientes al Río Itaya

COMPONENTES		Sedimento	V-músculo	V-vísceras
Sedimento	r	1,000	--	--
	valor-p	0,000	--	--
V-músculo	r	0,958	1,000	--
	valor-p	0,185	0,000	--
V-vísceras	r	-0,998	-0,940	1,000
	valor-p	0,037	0,222	0,000

N: 3; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

La matriz de correlación para el hierro se indica en la Tabla 3.111; estos resultados indican con un nivel de confianza superior al 95 % que el Río Itaya presenta correlación lineal en la concentración de hierro entre el agua y el músculo de Vieja.

Tabla 3.111. Matriz de correlación de hierro entre componentes correspondientes al Río Itaya

COMPONENTES		Agua	Sedimento	V-músculo	V-vísceras
Agua	r	1,000	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--
Sedimento	r	0,249	1,000	--	--
	valor-p	0,840	0,000	--	--
V-músculo	r	1,000	0,257	1,000	--
	valor-p	0,005	0,835	0,000	--
V-vísceras	r	0,241	-0,880	0,233	1,000
	valor-p	0,845	0,315	0,850	0,000

N: 3; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

En el Río Itaya el níquel presenta valores sobre el límite de detección en dos de los cuatro casos completos; la matriz de correlación se indica en la Tabla 3.112 e indica con un nivel de confianza superior al 95 % que en el Río Itaya no existe correlación lineal en la concentración de níquel entre ninguno de los casos completos con valores sobre el límite de detección.

Tabla 3.112. Matriz de correlación de níquel entre componentes correspondientes al Río Itaya

COMPONENTES		Sedimento	V-vísceras
Sedimento	r	1,000	--
	valor-p	0,000	--
V-vísceras	r	0,385	1,000
	valor-p	0,748	0,000

N: 3; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

La matriz de correlación de los casos completos que presentan valores sobre el límite de detección para el Zn se indica en la Tabla 3.113.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.113.y para un nivel de confianza superior al 95 % se tiene que en el Río Itaya no existe correlación lineal en la concentración de zinc entre ninguno de los componentes que presentan casos completos con valores sobre el límite de detección.

Tabla 3.113. Matriz de correlación de zinc entre componentes correspondientes al Río Itaya

COMPONENTES		Agua	Sedimento	V-músculo	V-vísceras
Agua	r	1,000	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--
Sedimento	r	0,058	1,000	--	--
	valor-p	0,963	0,000	--	--
V-músculo	r	0,370	0,949	1,000	--
	valor-p	0,759	0,204	0,000	--
V-vísceras	r	0,397	-0,893	-0,706	1,000
	valor-p	0,740	0,297	0,501	0,000

N: 3; V: Vieja; r: Coeficiente de correlación lineal

En la Tabla 3.114 se resume los pares que se correlacionan en cada uno de los sitios de muestreo, también se reportan los valores del coeficiente de correlación de Pearson y el valor de probabilidad.

Tabla 3.114. Resultados del análisis de correlación

SITIO DE MUESTREO	METAL	Par correlacionado	r	valor-p
Estación Norte	Ba	sedimento - vísceras de Carachama	-1,000	0,013
	Zn	músculo de Carachama - músculo de Vieja	-0,998	0,043
Estación Sur	Zn	agua- músculo de Vieja	0,999	0,034
		músculo de Carachama- vísceras de Vieja	1,000	0,009
Laguna de Petroindustrial	Fe	agua – músculo de Guanchiche	1,000	0,009
	Zn	músculo de Guanchiche – vísceras de Guanchiche	-1,000	0,013
Río Itaya	Cu	sedimento- vísceras de Vieja	-0,998	0,037
	Fe	agua- músculo de Vieja	1,000	0,005

r: Coeficiente de correlación lineal

Del análisis de la Tabla 3.114 se encuentra que el sedimento muestra una correlación lineal con las vísceras de Carachama y Vieja para el Ba y Cu, respectivamente, particularmente importante es la correlación del bario en sedimentos con las vísceras de Carachama ya que indica que esta especie ingiere bario directamente de los sedimentos del cuerpo acuoso perteneciente a la Estación Norte, posiblemente debido a la baja solubilidad de las sales de bario (Babor e Ibarz, 1979) que se depositan en los sedimentos desde donde pasan a

la especie bentónica-detritívora; además indica influencia directa de la actividad petrolera ya que este elemento se encuentra presente en los lodos de perforación (Cabrera, 2008, p. 9).

Según los resultados que se reportan en la Tabla 3.114, el agua muestra correlación lineal con los músculos de Vieja en la Estación Sur y el Río Itaya para Zn y Fe, respectivamente; en La Laguna de Petroindustrial se encontró correlación lineal del agua con los músculos de Guanchiche para el Fe; esto indica que la acumulación de Fe y Zn en los músculos de Vieja y Guanchiche se relaciona linealmente con la concentración en el agua de la Laguna de Petroindustrial.

3.7. EXACTITUD EN LOS ANÁLISIS

Para garantizar la exactitud en los datos que se obtuvieron en la realización del presente proyecto se enviaron submuestras de agua, sedimento y peces a dos laboratorios externos a la EPN. Los datos que se recibieron de estos laboratorios se compararon con los obtenidos en la EPN para lo cual se determinó el porcentaje de desviación de cada una de las muestras.

3.7.1. AGUA

Se prepararon 8 muestras de agua de 30 mL cada una; dos se enviaron al Laboratorio de Control de Calidad de la Comisión de Energía Atómica de Argentina (CEAA) y seis al Laboratorio de Aseguramiento de la Calidad de Nestlé.

De la CEAA se obtuvieron las concentraciones de Cd, Cu, Fe y Pb. Mientras que del laboratorio de Nestlé se obtuvieron las concentraciones de Pb y Cd. Estos resultados se reportan en las Tablas 3.115 y 3.116

Tabla 3.115. Comparación con resultados de la CEEA

Muestreo	Código	Laboratorio	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Pb (mg/L)
Primero	L-FA	EPN	< 0,001	< 0,006	0,287	< 0,01
		CEAA	< 0,010	< 0,010	0,266	< 0,025
	EN-RA	EPN	< 0,001	< 0,006	0,818	< 0,01
		CEAA	< 0,010	< 0,010	0,942	< 0,025

EPN: Escuela Politécnica Nacional; CEEA: Comisión de Energía Atómica de Argentina;
EN: Estación Norte; L: Laguna de Petroindustrial; FA: Muestra filtrada; RA: Muestra sin filtrar

Tabla 3.116. Comparación con resultados de Nestlé

Muestreo	Código	Laboratorio	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)
Primero	ES-FA	EPN	< 0,01	< 0,001
		NESTLÉ	0,003	< 0,001
	EN-FA	EPN	< 0,01	< 0,001
		NESTLÉ	0,002	< 0,001
Segundo	EN-RA	EPN	< 0,01	< 0,001
		NESTLÉ	< 0,002	< 0,001
	RI-FA	EPN	< 0,01	< 0,001
		NESTLÉ	< 0,002	< 0,001
Tercero	L-RA	EPN	< 0,01	< 0,001
		NESTLÉ	< 0,002	< 0,001
	L-RA	EPN	< 0,01	< 0,001
		NESTLÉ	< 0,002	< 0,001

EPN: Escuela Politécnica Nacional; NESTLÉ: Lab. de Nestlé
EN: Estación Norte; ES: Estación Sur; L: Laguna de Petroindustrial;
RI: Río Itaya; FA: Muestra filtrada; RA: Muestra sin filtrar

A partir de los datos de la Tabla 3.115 se calculó el porcentaje de desviación (diferencia relativa) entre los valores que se obtuvieron en la EPN y los de la CEEA para el hierro. Estos resultados se reportan en la Tabla 3.117 y el Ejemplo de cálculo se reporta en el Anexo XXX.

Tabla 3.117. Porcentaje de desviación de la concentración de metales en el agua con respecto a los resultados de CEEA

Muestreo	Código	Cd	Cu	Fe	Pb
Primero	L-FA	< LD	< LD	7,3	< LD
	EN-RA	< LD	< LD	15,2	< LD

EN: Estación Norte; L: Laguna de Petroindustrial; LD: Límite de detección;
FA: Muestra filtrada; RA: Muestra sin filtrar

Al analizar los datos de la Tabla 3.116 que corresponden a los resultados de las muestras que se enviaron al laboratorio de Nestlé, se encontró que los valores de Cd y Pb se encuentran bajo los límites de detección para todas las muestras a excepción del Pb en el primer muestreo con valores de 0,003 y 0,002 para las Estaciones Sur y Norte, estos valores se mantienen bajo el límite de detección para el Pb obtenido en la EPN, lo que mantiene consistencia en la exactitud de los datos de Nestlé y de la EPN.

Tabla 3.118. Exactitud en los resultados con respecto a los resultados de Nestlé

Muestreo	Código	Pb	Cd
Primero	ES-FA	< LD	< LD
	EN-FA	< LD	< LD
Segundo	EN-RA	< LD	< LD
	RI-FA	< LD	< LD
Tercero	L-RA	< LD	< LD
	L-RA	< LD	< LD

EN: Estación Norte; **ES:** Estación Sur
L: Laguna de Petroindustrial; **RI:** Río Itaya
FA: Muestra filtrada; **RA:** Muestra sin filtrar
LD: Límite de detección

De acuerdo a los resultados de las Tablas 3.117 y 3.118 se encuentra que no existe discrepancia entre los datos de las muestras de agua que se obtuvieron en la EPN y los laboratorios de la CEAA y Nestlé. No se determinó un porcentaje de desviación para los elementos Cd, Cu y Pb por encontrarse en valores inferiores al LD, mientras que para el Fe se encontró un porcentaje de desviación entre el 7 y 15 %, Chen y Ma (1998) consideran no relevante una diferencia inferior al 20 % (p. 1296) para el orden de concentración que se analiza.

3.7.2. SEDIMENTOS

Un total de 20 gramos de muestra perteneciente a la Estación Sur durante el primer muestreo se envió al Laboratorio de Control de Calidad de la Comisión de Energía Atómica de Argentina (CEAA) de donde se obtuvieron los resultados para los elementos Cd, Cu, Pb y Zn. Estos resultados se compararon con los

valores encontrados en la EPN y se reportan en la Tabla 3.119.

Tabla 3.119. Concentración de Cd, Cu, Fe y Pb para cálculo de exactitud

Muestreo	Sitio	Laboratorio	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Primero	ES	EPN	1,39	28,34	11,93	45,14
		CEAA	1,13	17,2	9,34	32,9

ES: Estación Sur; EPN: Escuela Politécnica Nacional

CEAA: Comisión de Energía Atómica de Argentina

A partir de los datos de la Tabla 3.119 se calculó el porcentaje de desviación (diferencia relativa) entre los valores que se obtuvieron en la EPN y los de la CEAA para los elementos Cd, Cu, Pb y Zn. Estos resultados se reportan en la Tabla 3.120; el método de cálculo es similar al realizado con las muestras de agua en el numeral 3.7.1 y se explica en el Anexo XXX.

Tabla 3.120. Porcentaje de desviación de la concentración de metales en sedimentos

Muestreo	Sitio	Cd	Cu	Pb	Zn
Primero	Estación Sur	18,7	39,3	21,7	27,1

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.120 se encuentra que no existe discrepancia entre los datos de las muestras de sedimentos que se obtuvieron en la EPN y los laboratorios de la CEAA para el Cd y el Pb. El Zn y el Cu muestran un porcentaje de variación superior al 20 % que se da en Chen y Ma (1998) para considerarlo como no relevante (pp. 1296, 1299), esta mayor desviación puede deberse a la baja concentración del metal o a una variación en la liberación del metal de la matriz debido a diferencias en los reactivos, en las temperaturas y presiones durante la digestión.

3.7.3. PECES

De las Tablas 3.49 a 3.51 se extrajeron los datos de los especímenes utilizados para determinar la exactitud como porcentaje de desviación entre los

datos de diferentes laboratorios; estos datos se agrupan en la Tabla 3.121.

Tabla 3.121. Especímenes usados para cálculo de porcentaje de variación

Muestreo	Código	Especie	Nombre Común	Hábitat	Nutrición	Longitud (cm)	Peso (g)
Primero	L-GI1	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	35,0	750,0
	L-GI2	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	30,0	680,0
Segundo	L-VI1	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	18,5	141,2
	L-VI2	<i>Aequidens tetramerus</i>	Vieja	Pelágico	Omnívoro	17,1	137,9
	L-GI1	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	30,5	363,3
Tercero	L-GI1	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	30,1	335,5
	L-GI2	<i>Hoplias malabaricus</i>	Guanchiche	Bentónico	Carnívoro	27,4	241,0

L: Laguna de Petroindustrial; G: Guanchiche; I: Intercomparación

A los especímenes que se reportan en la Tabla 3.121 se extrajeron únicamente los músculos dorsales como se indica en el numeral 2.5.1.2 de la parte experimental, se secaron y molieron como se indica en los numerales 2.5.1.3 y 2.5.1.4; los pesos fresco y seco y el porcentaje de humedad que se obtuvieron se reportan en la Tabla 3.122. El ejemplo de cálculo de la humedad es similar al que se indica en el Anexo XVI.

Tabla 3.122. Humedad de especímenes seleccionados para intercomparación

Muestreo	Código	Nombre Común	Hábitat	Peso fresco (g)	Peso Seco (g)	Humedad %
Primero	L-GI1	Guanchiche	Bentónico	52,7	9,2699	82,4
	L-GI2	Guanchiche	Bentónico	28,7	5,7727	79,9
Segundo	L-VI1	Vieja	Pelágico	20,9	3,9890	80,9
	L-VI2	Vieja	Pelágico	19,8	4,0009	79,8
	L-GI1	Guanchiche	Bentónico	48,1	9,2500	80,8
Tercero	L-GI1	Guanchiche	Bentónico	48,4	9,7291	79,9
	L-GI2	Guanchiche	Bentónico	31,6	6,5487	79,3

L: Laguna de Petroindustrial; G: Guanchiche; V: Vieja; I: Intercomparación

De las muestras secas y molidas se elaboraron muestras compuestas, se tomó aproximadamente $0,25 \pm 0,001$ gramos de cada una de las muestras compuestas y se sometieron a los procesos que se indican en 2.5.2 y 2.5.3; de la masa restante se envió al laboratorio de Nestlé una porción de aproximadamente 10

gramos de cada una de las muestras. Las muestras compuestas resultantes de unir las muestras individuales se reportan en la Tabla 3.123.

Tabla 3.123. Muestras compuestas obtenidas para intercomparación

Muestreo	Código Muestras Individuales	Código Muestra Compuesta
Primero	L-GI1 y L-GI2	INT1
Segundo	L-VI1 y L-VI2	INT2
	L-GI1	INT3
Tercero	L-GI1 y L-GI2	INT4

L: Laguna de Petroindustrial; G: Guanchiche; V: Vieja

Los resultados que se obtuvieron en la EPN en mg/L se transformaron para obtener en las mismas unidades que reportó el laboratorio de Nestlé. Las cantidades que se tomaron para la digestión, los resultados que se obtuvieron en la EPN en mg/L; el ejemplo de cálculo de la transformación de unidades para obtener los datos como relación de pesos y el cálculo del porcentaje de desviación se indican en el Anexo XXXI.

De los resultados del laboratorio de Nestlé se obtuvieron las concentraciones en peces para los elementos Cu, Zn, Pb y Cd; Estos resultados junto con los correspondientes que se obtuvieron en la EPN se muestran en Tabla 3.124.

Tabla 3.124. Concentración de Cu, Zn, Pb y Cd para cálculo de exactitud en peces

Muestreo	Código	Laboratorio	Cu (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Primero	INT1	EPN	< 0,076	2,40	< 3	< 0,1
		NESTLÉ	< 0,1	2,61	0,04	< 0,02
Segundo	INT2	EPN	< 0,076	2,92	< 3	< 0,1
		NESTLÉ	< 0,1	3,15	0,04	< 0,02
	INT3	EPN	< 0,076	2,27	< 3	< 0,1
		NESTLÉ	< 0,1	2,00	< 0,03	< 0,02
Tercero	INT4	EPN	< 0,076	3,12	< 3	< 0,1
		NESTLÉ	< 0,1	2,93	< 0,03	< 0,02

EPN: Escuela Politécnica Nacional; NESTLÉ: Laboratorio de Nestlé

A partir de los datos de la Tabla 3.124 se determinó el porcentaje de desviación entre los datos provenientes de la EPN y del laboratorio de Nestlé. El ejemplo de

cálculo se muestra en el Anexo XXXI. Los resultados se reportan en la Tabla 3.125; para aquellos valores inferiores al límite de detección se reporta “< LD”.

Tabla 3.125. Porcentaje de desviación de la concentración de metales en peces con respecto a los resultados de Nestlé

Muestreo	Código	Cu	Zn	Pb	Cd
Primero	INT1	< LD	8,0	< LD	< LD
Segundo	INT2	< LD	7,3	< LD	< LD
	INT3	< LD	11,8	< LD	< LD
Tercero	INT4	< LD	6,2	< LD	< LD

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.125 se encuentra que no existe discrepancia entre los datos de la muestras de músculos de peces que se obtuvieron en la EPN y los laboratorios de Nestlé. Cu, Pb y Cd se encuentran por debajo del LD y el Zn muestra un porcentaje de variación inferior al 20 % que según Chen y Ma (1998) permite considerar como una variación no relevante y los resultados se consideran aceptables (p. 1296).

De la intercomparación de muestras que se realizaron en las muestras de agua, sedimentos y peces se concluye que no existen variaciones relevantes para las muestras de agua y peces; en los sedimentos existen variaciones relevantes para los elementos Zn y Cu mientras que para Cd y Pb se puede considerar que no existen variaciones relevantes.

De los 40 datos generados en muestras de agua, sedimentos y peces únicamente dos muestran una diferencia relevante aunque inferior al 40 % por lo que se puede generalizar y afirmar que en los ensayos realizados existe un porcentaje de error inferior al 20 % lo que según Chen y Ma (1998) se puede considerar como resultados aceptables (p. 1296).

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

1. En los cuatro cuerpos de agua que se seleccionaron se obtuvieron valores de concentración de metales pesados superiores a los límites máximos permisibles en el agua y sedimentos, esto indica que tres sitios: Estación Norte, Estación Sur y Laguna de Petroindustrial presentaron una influencia directa de la actividad petrolera del CIS, mientras que el Río Itaya presentó una influencia indirecta.
2. Por encontrarse a mayor distancia, se escogió inicialmente al Río Itaya como punto blanco, pero no presentó diferencias significativas ($p < 0,05$) con los demás sitios de muestreo por lo que se lo incluyó dentro del área de estudio como sitio de influencia indirecta.
3. La temperatura, pH y conductividad en los cuerpos de agua se encontraron dentro de los límites impuestos por la normativa nacional y son similares a los valores que la bibliografía reporta para aguas no afectadas por la actividad petrolera, por lo que no se pueden considerar indicadores de la contaminación en el área de influencia del CIS.
4. En el agua se encontró la presencia de Cr, Fe, V, Zn y Hg. De estos, el Cr fue el único elemento que presentó diferencias significativas ($p < 0,05$) entre meses. No se encontró diferencias significativas entre sitios.
5. Del análisis de correlación lineal ($p < 0,05$) para el agua, se encontraron seis pares correlacionados; de estos es interesante la relación inversa ($r = -0,999$) entre la precipitación y la conductividad de la Laguna, este comportamiento se debe a la dilución de los cuerpos de agua que causa la lluvia y la escorrentía y es evidencia de la influencia de la precipitación en la concentraciones de material disuelto en los cuerpos de agua del área de influencia del CIS.

6. En el agua se obtuvieron los siguientes patrones de concentración (mg/L) de metales:

Estación Norte: Fe(1,025)>V(0,3)>Zn(0,020)>Cr(0,019)>Hg(0,0004)

Estación Sur: Fe(0,763)>V(0,4)>Zn(0,072)>Cr(0,034)>Hg(0,0004)

Laguna: Fe(1,167)>Cr(0,031)>Zn(0,018)

Río Itaya: Fe(0,631)>Cr(0,025)>Zn(0,018)

7. Los patrones de concentración de metales en el agua indican que el Fe es el elemento que se encuentra en mayor concentración en todos los sitios de muestreo, posiblemente debido a la alta concentración de hierro en los suelos amazónicos. No se detectó V y Hg en el agua de la Laguna y del Río Itaya.

8. En base al índice de calidad (WQI), el agua se categoriza como “regular”; presenta daño ocasional y su calidad (%) disminuye en el siguiente orden:

Río Itaya(88,4)>Laguna(85,0)>Estación Norte(75,1)>Estación Sur(67,6)

La inferior calidad en la Estación Sur posiblemente se debió a un derrame de hidrocarburo.

9. En el sustrato (sedimentos) se detectaron todos los metales bajo estudio a excepción el Hg. Es importante señalar que la metilación bajo condiciones anóxicas de los cuerpos de agua evitaría su acumulación en el fondo. Según el ANOVA; el Ni en sedimentos presentó diferencias significativas ($p < 0,05$) entre meses (octubre con mayo y julio). mientras que Ba, Cr, Cu, Fe, V y Pb presentaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre sitios, lo que indicaría que la concentración de metales en cada sitio depende de diferentes regímenes de ingreso y se origina de diferentes fuentes.

10. En los sedimentos, de los nueve elementos que tienen valores sobre el LD, cinco (Cu, Fe, Ni, V y Pb) presentan el máximo valor de concentración en la Laguna de Petroindustrial, la presencia de estos elementos se asocia con las descargas de refinерías, los desechos de perforación y los combustibles fósiles. Se concluye que los procesos involucrados en la refinación del petróleo intervienen directamente en la concentración de metales pesados

en los sedimentos de los ambientes lóuticos (ríos) y lénticos (lagunas) ubicados dentro del área de influencia del CIS.

11. Según el TULAS; el agua está contaminada con Fe en todos los sitios de muestreo y las Estaciones Norte y Sur presentan contaminación con V y Hg; los sedimentos de los cuatro sitios de muestreo están contaminados con V y Cd; además el Fe excedió los 20 000 mg/kg, que según bibliografía constituye el límite en sedimentos.
12. Del análisis de correlación entre metales presentes en los sedimentos, se determinaron once pares correlacionados ($p < 0,05$), El par Ni-V en la Estación Norte tienen una correlación negativa ($r = -0,998$), esto indica que a medida que la concentración de V aumenta en los sedimentos el Ni disminuye. Un comportamiento similar se tiene para el Cr y Zn ($r = -1$) en la Laguna y para el par Cr-Ni ($r = 0,999$) en el Río Itaya. los ocho pares restantes se correlacionan positivamente e indica que la concentración de un elemento aumenta el otro también lo hará.
13. Los metales que constituyen un par correlacionado tienen una procedencia común, de acuerdo a esto se puede afirmar que en los sedimentos de la Laguna Cr, Fe y Zn tienen un mismo origen, posiblemente de alguno de los procesos de refinación. Los elementos Ba, Cu, Ni y Cr en el sustrato del Río Itaya también se pueden considerar como de una misma procedencia, aunque diferente al Ba y Cu.
14. Los patrones de concentración (mg/kg-base seca) en sedimentos fueron:
 - E. Norte: Fe(35 667,3)>Ba(136,58)>V(122,46)>Zn(69,93)>Cu(27,87)>Ni(19,56)>Pb(16,04)>Cr(10,81)>Cd(1,67)
 - E. Sur: Fe(36 869,4)>Ba(196,72)>V(166,60)>Zn(58,54)>Cu(31,94)>Ni(21,75)>Cr(19,88)>Pb(12,55)>Cd(1,48)
 - Laguna: Fe(51 124,1)>V(225,16)>Zn(52,35)>Cu(47,90)>Ni(25,18)>Pb(23,93)>Cr(14,52)>Ba(10,32)>Cd(1,51)
 - Río Itaya: Fe(35 271,4)>Ba(148,82)>V(116,65)>Zn(58,62)>Ni(24,39)>Cu(24,35)>Cr(21,59)>Pb(15,64)>Cd(1,76)

15. Los patrones de concentración en sedimentos indican que el hierro es el elemento predominante en todos los sitios. La presencia de Ba y V indican influencia de las actividades petroleras. La baja concentración de Ba en la Laguna indica que este elemento no es un componente mayoritario en las labores de refinación.
16. De acuerdo al índice de calidad (SQI) los sedimentos tienen una “pobre” calidad ambiental y están totalmente amenazados o dañados. La calidad (%) de los sedimentos disminuyó en el siguiente orden:
Estación Norte(53,5)>Rio Itaya(52,3)> Laguna(47,0)>Estación Sur(35,5)
Es posible que la menor calidad ambiental de la Estación Sur se debiera a un derrame de petróleo.
17. En los músculos se detectaron Cu, Fe y Zn en todas las fechas de muestreo y el Cr únicamente en la primera. En las vísceras se detectaron todos los metales, a excepción de Cd y V. Los metales presentaron diferencias significativas en sus concentraciones ($p < 0,05$) entre especies y órganos; de estos últimos las vísceras acumularon mayores concentraciones de metales pesados que en los músculos.
18. Los patrones de concentración (mg/kg-base seca) de metales pesados en peces especie fueron:
Guanchiche (músculos): Zn(33,13)>Fe(7,67)>Cu(0,05)
Guanchiche (vísceras): Fe(1 405,1)>Zn(1 025,6)>Cu(13,75)>Ba(3,73)>Pb(2,40)>
Ni(2,17)>Hg(0,198)>Cr(0,06)
Carachama (músculos): Zn(39,01)>Fe(23,66)>Cu(0,49)>Cr(0,18)
Carachama (vísceras): Fe(8 583,9)>Ba(269,42)>Zn(85,78)>Cu(16,90)>Pb(6,04)>
Ni(5,59)>Cr(3,66)>Hg(0,182)
Vieja (músculos): Zn(42,04)>Fe(14,47)>Cu(1,18)>Cr(0,18)
Vieja (vísceras): Fe(4 372,84)>Zn(111,14)>Ba(58,17)>Cu(13,59)>Pb(4,39)>
Ni(4,32)>Cr(1,08)> Hg(0,354)
19. Según los patrones de concentración de metales en peces, los músculos

acumularon mayoritariamente Zn, mientras que las vísceras presentaron una mayor acumulación de Fe. La mayor concentración de Hg en las vísceras de vieja, indica que tiene mayor capacidad de acumular Hg, posiblemente en forma metilada desde la columna de agua, en comparación con las especies que habitan en el fondo.

20. Según el hábito alimenticio y el hábitat, los patrones de acumulación en las vísceras fueron: para Ba, Cr, Fe, Ni, Pb y Cu: bentónico-detritívoros>pelágico-omnívoros>bentónico-carnívoros, estos metales se encuentran en los sedimentos lo que explicaría la mayor acumulación en las vísceras de Carachama. El Zn muestra el patrón inverso y el Hg muestra mayor acumulación en la especie pelágica-omnívora y la menor en la bentónica-detritívora. Los patrones de acumulación en músculos fueron:

Cr, Cu y Zn: pelágica-omnívora>bentónica-detritívora>bentónica-carnívora

Fe: bentónico-detritívoro>pelágico-omnívoro>bentónico-carnívoro.

21. En base al índice de polución (IPM) en peces, se obtuvo los siguientes patrones de contaminación para el área de influencia directa (CIS2):

Músculos: Vieja(-1,18)>Carachama(-1,24)>Guanchiche(-1,49)

Vísceras: Carachama(1,06)>Vieja(0,82)>Guanchiche(0,48)

22. De acuerdo a los patrones de acumulación del numeral 21, la acumulación de metales en las vísceras de Carachama se debería a la ingesta desde los sedimentos en los que habita y se alimenta. Vieja es la especie que más acumula en los músculos, posiblemente debido a la capacidad de absorber los iones disueltos en el agua. Mientras que la menor acumulación en Guanchiche se debería a que este se encuentra en un nivel trófico superior a las otras dos especies.

23. A partir del índice de polución metálica (IPM) aplicado a la concentración de metales en peces para cada uno de los sitios de muestreo, se obtuvo el siguiente patrón de contaminación:

Guanchiche (músculos): E. Sur(-1,43)>Laguna(-1,51)>E. Norte(-1,53)>Río Itaya(-1,57)
 Guanchiche (vísceras): Laguna(0,58)>E. Norte(0,49)>E. Sur(0,32)>Río Itaya(0,46)
 Vieja (músculos): E. Norte(-1,08)>E. Sur(-1,09)>Río Itaya(-1,24)>Laguna(-1,50)
 Vieja (vísceras): E. Norte(0,94)>Laguna(0,82)>Río Itaya(0,72)>E. Sur(0,65)
 Carachama (músculos): E. Sur (-1,22)>E. Norte (-1,26)
 Carachama (vísceras): E. Norte (1,08)>E. Sur (1,04)

24. Se detectó Cr en agua, sedimentos y en varias muestras de peces. La presencia de Cu en los sedimentos y en los peces indica que este elemento ingresa a la ictiofauna desde el material de fondo, posiblemente liberándose hacia la columna de agua. La presencia de Ni en los sedimentos y las vísceras indica su presencia en el material suspendido y sedimentable del cuerpo de agua.
25. La presencia de V se asocia con el crudo y los productos de refinación; este elemento se detectó en los sedimentos de todos los sitios y en las muestras de agua de las Estaciones Norte y Sur, lo que comprueba la influencia de las actividades petroleras del CIS sobre los sitios de muestreo. En los peces no se detectó V, el pH cercano a la neutralidad en todos los sitios explicaría la baja presencia de este elemento en el agua, la acumulación en los sedimentos y la poca biodisponibilidad para los peces, puesto que este elemento es soluble a pH ácido y los cuerpos bajo estudio se encontraron cercanos a la neutralidad.
26. Se obtuvo evidencia de Pb en vísceras y sedimentos, lo que indica el ingreso de este metal desde los sedimentos hacia los organismos acuáticos. El Zn se detectó en el agua, sedimentos, músculos y vísceras; fue el único elemento con un valor superior al LMP en músculos, lo que señala una distribución de este metal entre los elementos del componente biótico y abiótico del área de influencia del CIS
27. La presencia de Hg en las vísceras y en el agua de las Estaciones Norte y Sur y los valores bajo el LD en los sedimentos indican que la metilación no

permite su deposición en el fondo del entorno acuático, por lo que se encuentra en la columna de agua y alcanza las vísceras de los peces.

28. Del análisis de correlación lineal en peces, se encontraron diez pares correlacionados. En la Estación Norte existe una correlación positiva ($r=0,997$) Ni-Zn en las vísceras de Vieja. En la Estación Sur, en las vísceras de Carachama el Ba se relaciona positivamente ($r=1,000$) con el Fe y negativamente ($r=-0,999$) con el Pb, el cual también muestra una correlación negativa ($r=-0,998$) con el hierro; en los músculos de Vieja el hierro se correlaciona positivamente ($r=0,998$) con el Zn.
29. En la Laguna de Petroindustrial, el Fe se correlacionó positivamente ($r=0,997$) con el Hg en las vísceras de Vieja. En las vísceras de Vieja correspondientes al Río Itaya se determinaron cuatro pares con correlación lineal positiva ($p<0,05$); el Fe se correlaciona ($r=1,000$) con el Hg, el Cu con el Fe ($r=0,999$) y el Hg ($r=1,000$); y por último el Zn se correlaciona ($r=-0,999$) con el Ni de forma negativa.
30. Ante la ausencia de una normativa nacional relativa a peces se comparó con los valores de normativas internacionales y se encontró que los músculos no presentan afección con ninguno de los metales pesados a excepción del Zn presente en el pez Vieja (*Aequidens tetramerus*) registrado en la Estación Sur.
31. Del análisis de correlación lineal ($p<0,05$) entre los componentes del medio abiótico (agua y sedimentos) y del medio biótico (peces) en la Estación Norte se obtuvo 2 pares correlacionados, el primero, la correlación ($r=-1,000$) para el Ba entre el sedimento y las vísceras de Carachama, el cual indica que una mayor concentración de Ba en los sedimentos, reduce la ingesta de detritos por parte de Carachama; la segunda correlación se obtuvo para el Zn entre el músculo de Carachama y el músculo de vieja, esta correlación negativa ($r=-0,998$) indica que la acumulación de Zn en los músculos se da de manera opuesta entre el organismo pelágico (Vieja) y el Bentónico (Carachama).

32. Del análisis de correlación lineal ($p < 0,05$) para la Estación Sur se determinó que el Zn fue el único elemento que mostró correlaciones lineales: el agua se correlacionó ($r = 0,999$) con los músculos de vieja, esto indica que una mayor concentración de Zn en el agua se relaciona con una mayor acumulación en los músculos de este pez pelágico. El Zn también reportó una correlación positiva ($r = 1,000$) entre músculo de Carachama y las vísceras de Vieja e indica que estas dos matrices acumulan Zn de una manera similar.
33. La Laguna de Petroindustrial presentó dos correlaciones como resultado del análisis de correlación entre componentes bióticos y abióticos; la primera entre la concentración de Fe en el agua y los músculos de Guanchiche ($r = 1,000$), lo que indica un transporte de Fe desde la columna de agua hacia los músculos de esta especie bentónica. La segunda correlación ($r = -1,000$) en la Laguna se tiene para el Zn entre el músculo y las vísceras de Guanchiche; esto indica que el Zn se distribuye de manera similar entre los órganos de Guanchiche.
34. Del análisis de correlación entre los componentes biótico y abiótico del Río Itaya se encontró que la concentración de Cu en los sedimentos se relacionan inversamente ($r = -0,998$) con la concentración en las vísceras de vieja; también se encontró que el Fe presente en el agua influye directamente ($r = 1,000$) en los músculos de Vieja.
35. Del análisis de correlación entre el componente biótico y abiótico se determinó la existencia de ocho correlaciones que son individuales para cada sitio y no presentan un patrón común, lo que indicaría que la concentración de metales pesados es independiente para cada sitio y depende de sus características fisicoquímicas y de los fuentes antropogénicas que lo afectan.
36. En el presente proyecto se demostró que los efluentes del Complejo Industrial Shushufindi contribuyen a la presencia de metales pesados en el medio biótico y abiótico de los ecosistemas acuáticos del área de influencia, lo que afectaría al delicado equilibrio del ecosistema amazónico y podría generar efectos en la salud de las poblaciones que dependen de los cuerpos de agua aledaños.

4.2. RECOMENDACIONES

1. Para próximos estudios se recomienda incrementar las fechas de muestreo, ya que esto permitiría un mejor análisis de la dependencia de las características de los cuerpos de agua con los factores meteorológicos como la precipitación.
2. Usar equipos de cuantificación más sensibles para obtener límites de detección más bajos, esto permitirá determinar patrones de concentración en el mayor número de analitos posibles y en un mayor número de matrices.
3. Realizar especiación de analitos; esto facilitará la predicción de las posibles rutas de acceso y los diferentes efectos en los organismos de distintos niveles tróficos.
4. Realizar un análisis de la abundancia y diversidad de especies durante el año para determinar su relación con la precipitación, lo que permitirá definir las especies más adecuadas para próximas investigaciones.
5. Realizar estudios que permitan correlacionar la concentración de metales pesados con los efectos sobre la salud de los pobladores que habitan en el área de influencia de las actividades petroleras.
6. Ampliar a otras matrices como por ejemplo los productos agrícolas que se consumen en la zona de influencia petrolera para poder determinar otras posibles rutas de ingreso de contaminantes hacia los seres humanos.
7. Sugerir la revisión de la normativa existente, por parte de los organismos de control ambiental para modificar o implementar parámetros que permitan tomar medidas orientadas a evitar y reducir la contaminación de las áreas de influencia de las empresas petroleras.

BIBLIOGRAFÍA

1. ACS-American Chemical Society. (1998). *Química en la comunidad* (2da. ed.). Mexico, Mexico: Addison Wesley Longman.
2. Ahmed M. y Hussein M. (2004). Residual Levels of some Heavy Metals in Fish flesh and water from El-Manzala Lake, Egypt. *Agricultural Science*, 16 (2), 187-196. Recuperado de <http://digital.library.ksu.edu.sa/V31M237R1246.doc&ei=FVI9T6a7Is2ltweQ2-C0BQ&usg=AFQjCNEuE18-HoWoj6ewpF15bH7sNbtWaA> (marzo, 2010)
3. Albuja, L.; Montalvo, D; Carvajal, V. y Almendariz, A. (2011). Problemas de conservación de la fauna. En Albuja, L. (Ed). *Fauna de Guiyero-Parque Nacional Yasuní* (pp. 186-189). Quito, Ecuador: EPN
4. Andrade, J.F. (2008). Juicio a Texaco: La Lucha Compartida. *Ecuador Terra Incógnita*, (55), 8-21.
5. AOAC-Association of Official Analytical Chemists. (2007). *Official Methods of Analysis* (18va. ed.). Maryland, U.S.A.: AOAC.
6. APHA-American Public Health Association; AWWA-American Water Works Association y WEF-Water Environment Federation. (2005). *Standard Methods For the Examination of Water & Wastewater*, (21va. ed.). Washington DC, U.S.A.: Centennial.
7. Audesirk, T.; Audesirk, G. y Byers, B. (2003). *Biología: La vida en la tierra*. (6ta. ed.). Estado de México, México: Pearson Educación.
8. Avellaneda, A. (2005). Petróleo, seguridad ambiental y exploración petrolera marina en Colombia. *Iconos*, 9(21), 11-17.
9. Babor, J.A. e Ibarz, J.I. (1979). *Química* (8va. ed.). Barcelona, España: Marín.
10. Barriga, R. (2012). Lista de peces de agua dulce e intermareales del Ecuador. *Revista Politécnica*, 30(3), 83-119.
11. Barriga, R. (2011). Peces. En Albuja L.H. (Ed). *Fauna de Guiyero-Parque Nacional Yasuní* (pp. 146-158). Quito, Ecuador: EPN.
12. Bravo, E. (1994). La industria petrolera en los trópicos. En Martínez, E. y Bravo, E. (Ed.). *Amazonía por la vida*, (pp. 103-115). Quito, Ecuador: Acción Ecológica.
13. Betancourt, O.; Barriga, R.; Guimaraes, J.R.D. (2012). Impacts on environmental health of small-scale gold mining in Ecuador. En Charron, D. (Ed.). *Ecohealth Reseach in Practice: Innovative Applications of an Ecosystem Approach to Health*, (pp. 119-130). Ottawa, Canadá: Springer.

14. Bustamante T. y Jarrín M. (2005). Impactos sociales de la actividad petrolera en Ecuador: un análisis de los indicadores, *Iconos*, 9(21), pp. 19-34.
15. Cabrera, R.S. (2008). *Informe sumario del informe pericial*. Recuperado de http://www.texacotóxico.org/index.php?option=com_content&task=view&id=354&Itemid=2 (Abril, 2009)
16. Capó, M. A. (2007). *Principios de Ecotoxicología* (1ra. ed.). Madrid, España: Tebar.
17. Carrera, A. (2004). El juicio del siglo, Ecuador *Terra Incógnita*, (27), 35-38
18. CCME- Canadian Council of Ministers of the Environment (2004). *The Sediment quality Index SQI development*. Recuperado de [http://www.wnmf.com/compendium/reports/6-508-TheSedimentQualityIndex/6-508-001\(SQI\)-Development.pdf](http://www.wnmf.com/compendium/reports/6-508-TheSedimentQualityIndex/6-508-001(SQI)-Development.pdf) (Noviembre, 2009)
19. Centeno, J.; Mullick, F.; Ishak, K.; Franks. T. y Burke, A. (2005). Environmental Pathology. En Selinus, O.(Ed.). *Essentials of Medical Geology*, China: Elsevier Academic Press
20. Chen, M. y Ma, L. (1998). Comparison of four USEPA Digestion Methods for Trace Metal Analysis Using Certified and Florida Soils. *Journal of Environmental Quality*, 27(6), 1294-1300. Recuperado de <http://lqma.ifas.ufl.edu/PUBLICATION/Chen-98.pdf> (Mayo, 2010)
21. CINGE Cía. Ltda. y PETROPRODUCCIÓN (2009). *Estudio de Impacto Ambiental y Plan de Manejo Ambiental para Perforación de cinco Pozos Direccionales desde la Plataforma SHUSHUFINDI 35*. Recuperado de [http://www.docstoc.com/docs/68319610/3-5-CALIDAD-DEL-AGUA-3-5-1-Métodologa-a\)-Recopilacin-de](http://www.docstoc.com/docs/68319610/3-5-CALIDAD-DEL-AGUA-3-5-1-Métodologa-a)-Recopilacin-de) (enero, 2011)
22. Coloma, L.A. (1994). Los anfibios y la salud ambiental de la Amazonía. En Martínez, E. y Bravo, E. (Ed.). *Amazonía por la Vida*, (pp. 22-24). Quito, Ecuador: Acción Ecológica.
23. Combs, G. F. (2005). Geological Impacts on Nutrition. En Selinus, O. (Ed.). *Essentials of Medical Geology*, (pp. 161-177). China: Elsevier - Academic Press.
24. Cousins R. J. (1996). Zinc. En Ziegler E. y Filer L. (Ed.). *Present Knowledge in Nutrition* (pp. 293-306) Washington, Estados Unidos: ILSI Press.
25. Cunningham, W. y Cunningham M. (2004). *Principles of Environmental Science* (2da. ed.). New York, Estados Unidos: McGraw Hill.
26. DECAB-Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología (2007a). *Instructivo I5.6-16-01: Submuestreo y homogenización*. (Rev.4). Quito, Ecuador.

27. DECAB-Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología (2007b). *Instructivo MM-PPA-65: Liofilizador*. (Rev.1). Quito, Ecuador.
28. DECAB-Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología (2008). *Instructivo F5.4-01-12v5: Minerales*. Quito, Ecuador.
29. DECAB-Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología (2002). *Instructivo I5.3-01-01: Limpieza de material en el laboratorio de Absorción Atómica*. Quito, Ecuador.
30. De la Torre, E. (1994). Los primates como especies bioindicadoras. En Martínez, E. y Bravo, E. (Ed.). *Amazonía por la Vida*, (pp. 30-31). Quito, Ecuador: Acción Ecológica.
31. Dural, M. y Bickici, E. (2010). Distribution of Trace Elements in the Tissue of *Upeneus pori* and *Upeneus molucensis* from the Eastern Cost of Mediterranean, Iskenderun Bay, Turkey. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 9(9), 1380-1383. Recuperado de <http://docsdrive.com/pdfs/medwelljournals/javaa/2010/1380-1383.pdf> (noviembre, 2009)
32. EC-Commission of European Communities (2006). *COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006*, Recuperado de <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:EN:PDF> (septiembre, 2010)
33. EP Petroecuador (2011). EP PETROECUADOR: un año de cambios. *A bordo*, (77), 104-105.
34. FAO/WHO-Food and Agricultural Organization y World Health Organization (2002). Codex Alimentarius Commission: Schedule 1 of the proposed draft Codex General Standard for contaminants and toxins in food. En Thirty-fourth Session, Rotterdam, The Netherlands. Recuperado de ftp://ftp.fao.org/codex/ccfac34/fa02_16e.pdf (Diciembre, 2010)
35. FAO/WHO-Food and Agricultural Organization y World Health Organization. (2004). *Codex Alimentarius Commission: Consideration of the Codex General Standard for contaminants and toxins in foods (gsct)*. En Thirty-sixth Session, Rotterdam, The Netherlands. Recuperado de ftp://ftp.fao.org/codex/ccfac36/fa36_16e.pdf (Diciembre, 2010)
36. FDA-Food and Drug Administration. (2001). *Fish & Fisheries Products Hazards&Control Guidance*. Recuperado de <http://nsgl.gso.uri.edu/flsgpl/flsgph01002.pdf> (Febrero, 2010)
37. Fontaine, G. (2005). Microconflictos ambientales y crisis de gobernabilidad en la Amazonía ecuatoriana. *Iconos*, 9(21), 35-46.
38. FSA-Food Standard Agency. (2008). *The Al-Zn of element toxicity: A summary*

of the toxicological information on 24 elements. Recuperado de <http://cot.food.gov.uk/pdfs/tox200829annexb.pdf> (Septiembre, 2010)

39. Fuentes, F. y Massol-Deyá, A. (2002). *Parámetros físico-químicos: Temperatura*. Recuperado de <http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p2-temperatura.pdf> (Septiembre, 2009).
40. Fuge, R. (2005). Anthropogenic Sources. En Selinus, O. (Ed.). *Essentials of Medical Geology*, (pp. 43-60). China: Elsevier -Academic Press.
41. Fundación Natura. (1991). *Potencial Impacto Ambiental de las Industrias en el Ecuador*. (1ra. ed.). Quito, Ecuador: USAID.
42. Furch, K. (1997). Chemistry of Várzea and Igapó Soils and Nutrient Inventory of their Floodplains. En Junk, W.J. (Ed.). *The Central Amazon Floodplain: Ecology of a pulsing system*. (pp. 47-67). Berlín, Alemania: Springer
43. Furch, K. y Junk, J.W. (1997a). The Chemical Composition, Food Value, and Decomposition of Herbaceous Plants, Leaves, and Leaf Litter of Floodplain Forests. En Junk, W. J. (Ed). *The Central Amazon Floodplain: Ecology of a Pulsing System*, (pp. 187-205). Berlín, Alemania: Springer.
44. Furch, K. y Junk, W. (1997b). Physicochemical Conditions in the Floodplains. En Junk, W.J. (Ed.). *The Central Amazon Floodplain: Ecology of a pulsing system*, (pp. 69-108). Berlín, Alemania: Springer
45. Gobierno del Ecuador. (2003). *Decreto No. 3516: Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente* (Registro Oficial Edición Especial No.2). Quito, Ecuador: Editora Nacional.
46. Gobierno del Ecuador (2001). *Decreto No. 1215: Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador* (Registro Oficial No. 265). Quito, Ecuador: Editora Nacional.
47. Gobierno del Ecuador. (1995). *Decreto No. 2982: Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador* (Registro Oficial No.766). Quito, Ecuador: Editora Nacional.
48. Gualpa, S. y Torres, M.(2007). *Estudio Preliminar de la calidad bio-geoquímica del agua en la cuenca del río Napo dentro del proyecto AARAM* (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Civil no publicado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
49. Guimaraes, J. R.; Betancourt, O.; Rodrigues, M.; Barriga, R.; Cueva, E. y Betancourt, S. (2011). Long range effect of cyanide on mercury methylation in a gold mining area in southern Ecuador. *Science of the Total Environment*, 409(23), 5026-5033.

50. Hamilton, L. y Simpson, S.. (1988) *Cálculos de Química Analítica*. (7ma. Ed.). Bogotá, Colombia: McGraw Hill.
51. Hettler, J.; Lehmann B. y LeMarie L. (1996). *Environmental Problems of Petroleum Production in the Amazon Lowland of Ecuador* (1ra. ed.). Berlín, Alemania: UNEP.
52. IESC -Instituto de Epidemiología y Salud Comunitaria. (2000). *Informe Yana Curi: Impacto de la actividad petrolera en la salud de poblaciones rurales de la Amazonía ecuatoriana*. (1ra. ed.). Coca, Ecuador: Abya-Yala.
53. Irion, G.; Junk, W.; y De Mello, J. (1997). The Large Central Amazonian River Floodplains Near Manaus: Geological, Climatological, Hidrologycal and Geomorphical Aspects. En Junk, W.J. (Ed). *The Central Amazon Floodplain: Ecology of a pulsing system*, (pp. 23-46). Berlín, Alemania: Springer.
54. INAMHI-Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología. (2009). *Boletín Agroclimatológico Mensual*. Quito, Ecuador: Gestión. N°. 405-416.
55. INEN-Instituto Ecuatoriano de Normalización. (1975a). *INEN 184: Conservas envasadas de atún-requisitos*. Quito, Ecuador: INEN.
56. INEN-Instituto Ecuatoriano de Normalización. (1975b). *INEN 185: Conservas envasadas de sardinas-requisitos*. Quito, Ecuador: INEN.
57. Junk, W.J.; Soares M.G. y Saint-Paul, U. (1997). The Fish. En Junk, W. J. (Ed). *The Central Amazon Floodplain: Ecology of a Pulsing System*, (pp. 385-408). Berlín, Alemania: Springer.
58. Khan, H.; Khan, A. y Hall S. (2005) *The Canadian Water Quality Index: a tool for water resources management*. En MTERM International Conference, AIT, Thailand. Recuperado de http://www.env.gov.nl.ca/env/waterres/quality/background/paper_ait.pdf (Marzo, 2010).
59. Kashinsky, I. (2008). Petroecuador más de lo mismo. *Ecuador Terra Incógnita*, (55), 22-23.
60. Kimerling, J. (1994). Toxicidad del crudo. En Martínez, E. y Bravo, E. (Ed.). *Amazonía por la Vida*, (p. 57). Quito, Ecuador: Acción Ecológica.
61. Linder, M. C. (1996). Copper. En Ziegler E. y Filer L.(Ed.). *Present Knowledge in Nutrition*, (pp. 307-319). Washington, Estados Unidos: ILSI Press.
62. Lindh, U. (2005). Biological functions of the elements. En Selinus, O. (Ed). *Essentials of Medical Geology*, (pp. 115-160). China: Elsevier Academic Press.

63. Manahan, S. E. (2005). *Environmental Chemistry*. (8va. Ed.). Florida, Estados Unidos: CRC Press.
64. Mariscal R. y Salinas M. (2000). Caracterización geotécnica de suelos contaminados por hidrocarburos en Carrasco, Cochabamba, Bolivia. *Revista Boliviana de Ecología y Conservación Ambiental*, (7), 129-136.
65. Martínez, E. (1994a). Impactos ambientales de la típica actividad petrolera. En Martínez, E. y Bravo, E. (Ed.). *Amazonía por la Vida*, (pp. 63-66). Quito, Ecuador: Acción Ecológica.
66. Martínez, E. (1994b), Indicadores químicos de contaminación petrolera. En Martínez, E. y Bravo, E. (Ed.). *Amazonía por la Vida*, (pp. 52-56). Quito, Ecuador: Acción Ecológica.
67. Martínez, E. (1994c). Indicadores sociales y culturales de los impactos producidos por la actividad petrolera. En Martínez, E. y Bravo, E. (Ed.). *Amazonía por la Vida*, (pp. 41-47). Quito, Ecuador: Acción Ecológica
68. Marvin, C. Grapentine, L., Painter, S. (2004). Application of a Sediment Quality Index to the Lower Laurentian great Lakes. *Environmental Monitoring and Assessment*, (91), 1-16. Recuperado de <http://www.springerlink.com/content/pg6353770074033v/fulltext.pdf> (Septiembre, 2009).
69. Michalke, B. y Caroli S. (2005). Speciation of trace elements. En Selinus, O. (Ed.). *Essentials of Medical Geology*, (pp. 609-630). China: Elsevier Academic Press.
70. Mol, S.; Ozden, O. y Oymak, S. (2010). Trace metal contents in fish Species from Ataturk Dam Lake (Euphrates, Turkey). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* (10), 209-213. doi: 10.4194/trjfas.2010.0208
71. Muñoz, F.; Barriga, R.; Cabrera, M.; Vera, E. y López, C. (2010). Impact of oil extraction in ecosystems in Ecuador: A study of the contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fish exposed to the oil exploitation activities in Shuhufindi, Sucumbíos, Ecuador. *The International journal of Environmental, Cultural, Economic & Social Sustainability*, 6(4), 209-219.
72. Narváez, I. (2000). *Aguas de formación y derrames de petróleo: La dimensión política en la problemática socioambiental petrolera*. (1ra. ed.). Quito, Ecuador: Unidad de Protección Ambiental de Petroecuador.
73. New York State Department of Environmental Conservation (1999). *Technical Guidance for Screening Contaminated Sediments* (3ra. ed.) New York State, U.S.A.: Division of Fish, Wildlife and Marine Resources.
74. Nielsen, F. H. (1996). Other Trace Elements. En Ziegler E. y Filer L.(Ed.).*Present Knowledge in Nutrition*, (pp. 353-377). Washington, Estados Unidos: ILSI Press.

75. NJDEP- New Jersey Department of Environmental Protection. (2005). *Field Sampling Procedures Manual*. Recuperado de <http://www.nj.gov/dep/srp/guidance/fspm/pdf/fsmp2005.pdf> (Abril, 2009)
76. Nordberg, M. y Cherian, M.G. (2005). Biological responses of elements. En Selinus, O. (Ed.). *Essentials of Medical Geology*, (pp. 179-200). China: Elsevier-Academic Press.
77. OHIO EPA-State of Ohio Environmental Protection Agency (2009). *Manual of Ohio EPA Sludge Program Field Sampling Methods and Quality Assurance Practices*. Recuperado de http://www.epa.state.oh.us/portals/35/documents/Sludge_Program_SOPs_4-8-09.pdf (Enero, 2010).
78. OIEA-Organismo Internacional de Energía Atómica. (1972). *Evacuación de desechos radiactivos en ríos, lagos y estuarios*. Viena, Austria: OIEA.
79. Ontario Ministry of Environment and Energy. (1993). *Development of the Ontario Provincial Sediment Quality Guidelines for Arsenic, Cadmium, Chromium, Copper, Iron, Lead, Manganese, Mercury, Nickel and Zinc* (1ra. ed.) Ontario, Canada: Queen's printer.
80. Osman, A.G. y Kloas W. (2010). Water Quality and Heavy Metal Monitoring in Water, Sediments, and Tissues of the African Catfish *Clarias gariepinus* from the River Nile, Egypt. *Journal of Environmental Protection*, (1), 389-400.
81. Panduranga, G. y Hosmani, S. (2006). *Water Quality Index (WQI) to Evaluate Surface Water Quality for Protection of Aquatic Life: A Case Study: Bherya Lake, Mysore, Karnataka State, India*.doi:10.4236/jep.2010.14045
82. Petroecuador. (2004). *El petróleo en Ecuador: Su historia y su importancia en la Economía Nacional* (1ra. ed.). Quito, Ecuador: Unidad de Relaciones Institucionales de Petroecuador.
83. Petroecuador. (2005). *Atlas petrolero* (1ra. ed.). Quito, Ecuador: Unidad de Sistemas y Relaciones Institucionales de Petroecuador.
84. Petroecuador y Repsol YPF. (2007). *El petróleo* (3ra. ed.). Quito, Ecuador: Repsol YPF
85. PETROPRODUCCIÓN. (2005). *Auditoría Ambiental a la Gestión de PETROPRODUCCION en los procesos de explotación y producción de crudo, relacionados con fluidos y lodos de perforación y aguas de formación en las provincias de Orellana y Sucumbíos*. Recuperado de http://www.environmental-auditing.org/Portals/0/AuditFiles/ec148spa05_ar_ft_petroproduccioncorporation00705.pdf
86. Ponce, I. (2006). *Petróleo y conflictos en la región amazónica: el caso de Pastaza, bloque 23*. (Proyecto de titulación previo a la obtención de

título de Ingeniero en Ciencias Económicas y Financieras no publicado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

87. Riser-Roberts, E. (1992). *Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites*. Florida, Estados Unidos: C.K. Smoley.
88. RIVM-National Institute of Public Health and the Environment. (2001). *Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels*. Recuperado de <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701025.pdf> (Agosto 2010)
89. Rosas, H. (2001). *Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat*. (Tesis previa a la obtención de Ingeniero en Minería y Recursos Naturales no publicado) Universitat Politècnica de Catalunya, Cataluña, España.
90. Sánchez, E.Y. (2008). Las lagunas profesan el Heavy Metal: Metales pesados en ambientes acuáticos pampeanos. En Grosman, F. (Ed.), *Espejos en la llanura: Nuestras lagunas de la región pampeana*, (pp. 91-98). Tandil, Argentina: PublicArt.
91. Sarmiento, F. (2000). *Diccionario de Ecología*. Recuperado de <http://www.jmcprl.net/PUBLICACIONES/F25/DICECOLOGIA.pdf> (agosto, 2011)
92. Schlesinger, W. H. (2000). *Biogeoquímica: Un análisis del cambio global*. (1ra. ed.). Barcelona, España: Ariel.
93. Selinus, O. (2005). *Essentials of Medical Geology*. China: Elsevier Academic Press.
94. Silva, X. (1994). Los insectos: poderosos bioindicadores. En Martínez, E. y Bravo, E. (Ed.). *Amazonía por la Vida*, (pp. 15-19). Quito, Ecuador: Acción Ecológica.
95. Soegianto, A. (2008). Bioaccumulation of heavy metals in some commercial animals caught from selected coastal waters of East Java, Indonesia. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 4(6), 881-885. Recuperado de <http://www.aensionline.com/rjabs/rjabs/2008/881-885.pdf> (Diciembre, 2009)
96. Speight, J. G. (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (4ta. Ed.). New York, U.S.A: CRC Press.
97. Spiegel, M. R. (1994). *Estadística* (2da. ed.). Mexico, Mexico: McGraw Hill.
98. Starr, C. y Taggart, R. (2004). *Biología* (10ma. Ed). Mexico D.F., Mexico: Thomson.
99. Steel, R.G. y Torrie, J.H. (1988). *Bioestadística* (2da. ed). México D.F. México: McGraw-Hill.

100. Stoecker, B. J. (1996). Chromium. En Ziegler E. y Filer L. (Ed.). *Present Knowledge in Nutrition*, (pp. 344-352). Washington, Estados Unidos: ILSI Press.
101. Teodorovic, I.; Djukic, N.; Maletin, S.; Miljanovic, B. y Jugovac, N. (2000). Metal pollution index: Proposal for freshwater monitoring based on trace metal accumulation in fish. *TISCIA*, (32), 55-60. Recuperado de http://www.bio.u-szeged.hu/ecology/tiscia/t32/t_32_08.pdf (noviembre, 2009).
102. Tirado, J.R. (1994). *Modelo matemático de simulación de contaminantes producidos en medios acuáticos por efectos de la explotación petrolera- Desarrollo y aplicación en el río Tarapuy de la región amazónica ecuatoriana*. (Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero en Sistemas en Informática y Computación no publicado). EPN, Quito, Ecuador.
103. Trujillo, B. (1994). Las aves como bioindicadoras. En Martínez, E. y Bravo, E. (Ed.). *Amazonía por la vida*, (pp. 28-29) Quito, Ecuador: Acción Ecológica.
104. Türkmen, A., Türkmen, M., Tepe, Y. y Akyurt I. (2005) Heavy metals in three commercial valuable fish species from Iskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. *Food Chemistry* (91), 167-172.
105. USEPA-United States Environmental Protection Agency. (1996a). *Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. Recuperado de <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf> (Abril, 2009)
106. USEPA-United States Environmental Protection Agency. (1996b). *Method 3050B-Acid digestion of sediments, sludges, and soils*. Recuperado de <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf> (Abril, 2009).
107. USEPA-United States Environmental Protection Agency. (1994). *Method 3051-Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*. Recuperado de <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3051.pdf> (Abril, 2009).
108. USEPA-United States Environmental Protection Agency. (2007a). *Chapter three-inorganic analytes*. Recuperado de <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/chap3.pdf> (Abril, 2009).
109. USEPA-United States Environmental Protection Agency. (2007b). *Method 3051A- Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*. Recuperado de <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf> (Abril, 2009).
110. USEPA-United States Environmental Protection Agency (2000a)

Introduction. Recuperado de <http://www.epa.gov/waterscience/fishadvice/volume1/v1ch1.pdf> (Abril, 2009)

111. USEPA-United States Environmental Protection Agency. (2000b). *Field Procedures*. Recuperado de <http://www.epa.gov/waterscience/fishadvice/volume1/v1ch6.pdf>. (Abril, 2009)
112. USEPA-United States Environmental Protection Agency. (2000c). *Laboratory procedures I: Sample handling*. Recuperado de <http://www.epa.gov/waterscience/fishadvice/volume1/v1ch7.pdf> (Abril, 2009)
113. USEPA-United States Environmental Protection Agency. (2000d). *Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories, Fish sampling and analysis*. Recuperado de <http://www.epa.gov/waterscience/fish/advice/volume1/index.html> (Abril 2009)
114. USGS- United States Geological Survey. (2005a). *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Preparations for Water Sampling*. Recuperado de http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/chapter1/Ch1_contents.html (Abril, 2009)
115. USGS- United States Geological Survey. (2003). *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Selection of equipment for Water Sampling*. Recuperado de http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/chapter2/Ch2_contents.html (Abril, 2009)
116. USGS- United States Geological Survey. (2004a). *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Cleaning of equipment for Water Sampling*. Recuperado de http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/chapter3/Ch3_contents.html (Abril, 2009)
117. USGS- United States Geological Survey. (2004b). *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Processing of Water Samples*. Recuperado de http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/chapter5/html/Ch5_contents.html
118. USGS- United States Geological Survey. (2006). *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Collection of Water Sampling*. Recuperado de http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/chapter4/Ch4_contents.html (Abril, 2009)
119. USGS- United States Geological Survey. (2005b). *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Bottom Material Samples*. Recuperado de <http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/chapter8/Ch8/index.html> (Abril, 2009)
120. USGS-United States Geological Survey. (2008). *National Field Manual*. Recuperado de <http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/index.html> (Abril, 2009).

121. Vallejo, A. (1994). Monitoreo de poblaciones de caimanes y su uso como indicadores ambientales. En Martínez, E. y Bravo, E. (Ed.). *Amazonía por la Vida*, (pp. 25-26). Quito, Ecuador: Acción Ecológica.
122. Vera, E.M. (2011). *Determinación de la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's) en vísceras y músculos de peces afectados por la actividad petrolera de la zona de Shushufindi, en el oriente ecuatoriano*. (Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Agroindustrial no publicado). EPN, Quito, Ecuador.
123. Vutchkov, M.; Lalor G. y Macko S. (2005). Inorganic and organic geochemistry techniques. En Selinus, O.(Ed). *Essentials of Medical Geology*, (pp. 695-723). China: Elsevier Academic Press.
124. Webb, J., Mainville, N., Mergler, D., Lucotte, M., Betancourt, O., Davidson, R., Cueva, E. y Quizhpe, E. (2004). Mercury in fish-eating communities of the Andean Amazon, Napo River Valley, Ecuador. *EcoHealth*,1(2), 59-71.
125. Weber, G.E. (1997). Modelling Nutrient Fluxes in Floodplain Lakes. En Junk, W. J. (Ed). *The Central Amazon Floodplain: Ecology of a Pulsing System*, (pp. 109-117). Berlín, Alemania: Springer.
126. Wright, S.J. (1996). Plant Species Diversity and Ecosystem Functioning in Tropiccal Forests. En Orians G., Dirzo R. y Cushman H. (Ed). *Biodiversity and Ecosystem Processes in tropical Forests*, (pp. 15-31). Berlín, Alemania: Springer.
127. Yip, R. y Dalman P. (1996). Zinc. En Ziegler E. y Filer L.(Ed.). *Present Knowledge in Nutrition*, (pp. 277-292). Washington, Estados Unidos: ILSI Press.
128. Zhang, Z. He, L. Li, J. y Wu, Z. (2007). Analysis of heavy metals of muscle and intestine tissue in fish-in banan Section of Chongqing from Three Gorges Reservoir, China. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16(6), 949-958. Recuperado de <http://www.pjoes.com/pdf/16.6/949-958.pdf> (Junio, 2010)

ANEXOS

ANEXO I

UBICACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO Y DE LOS SITIOS DE MUESTREO

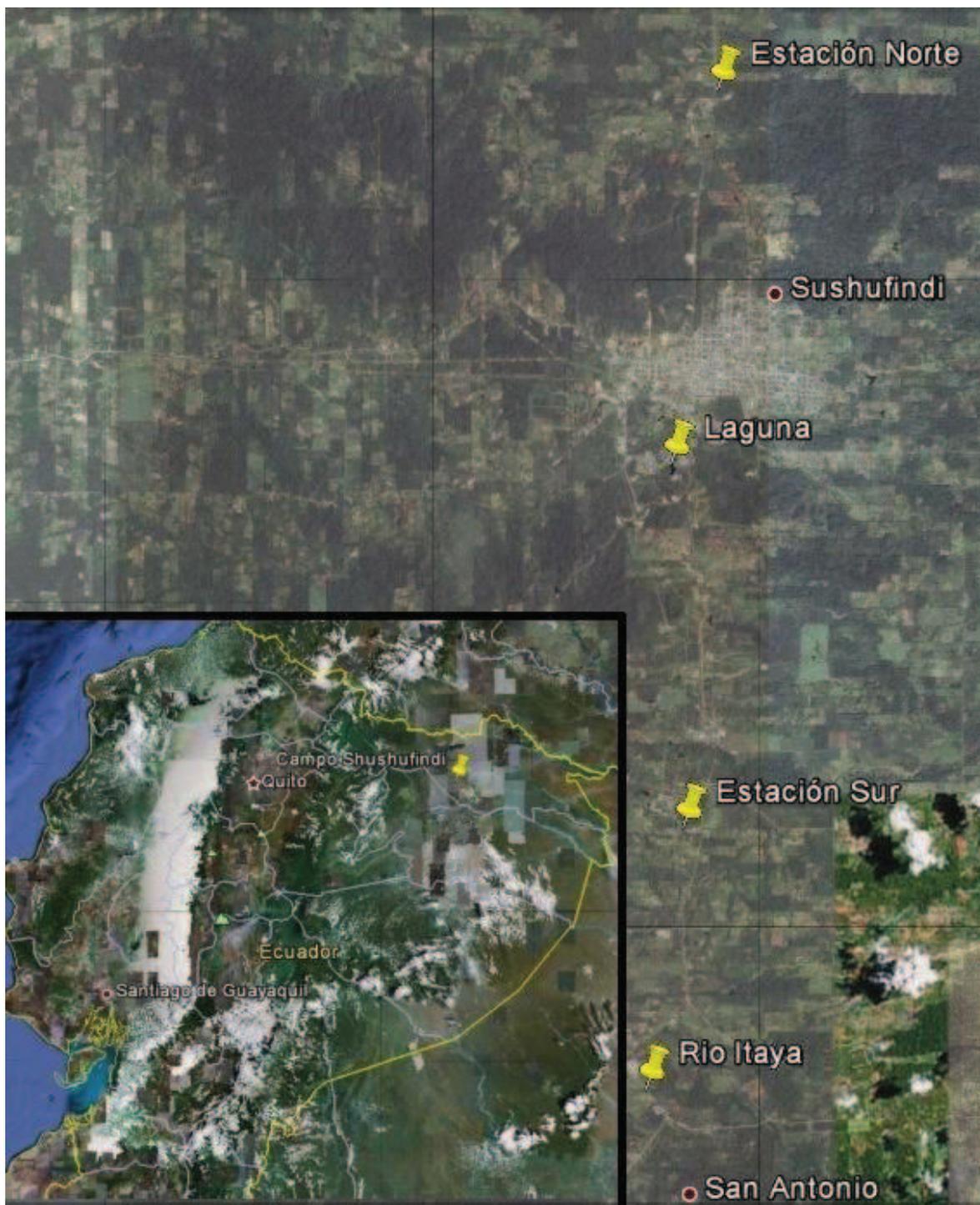


Figura AI.1. Ubicación del área de Estudio

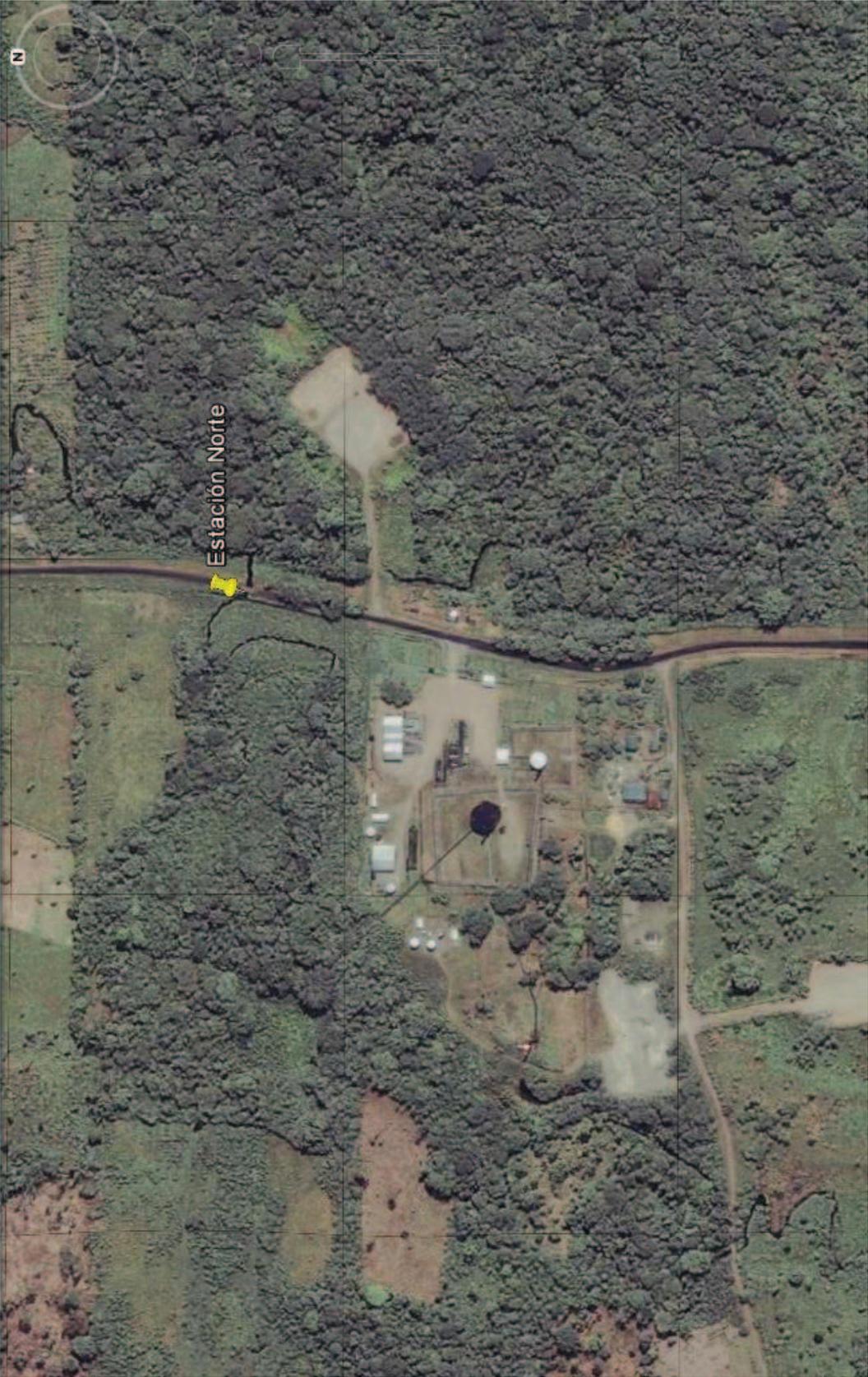


Figura A1.2. Imagen satelital de la Estación Norte

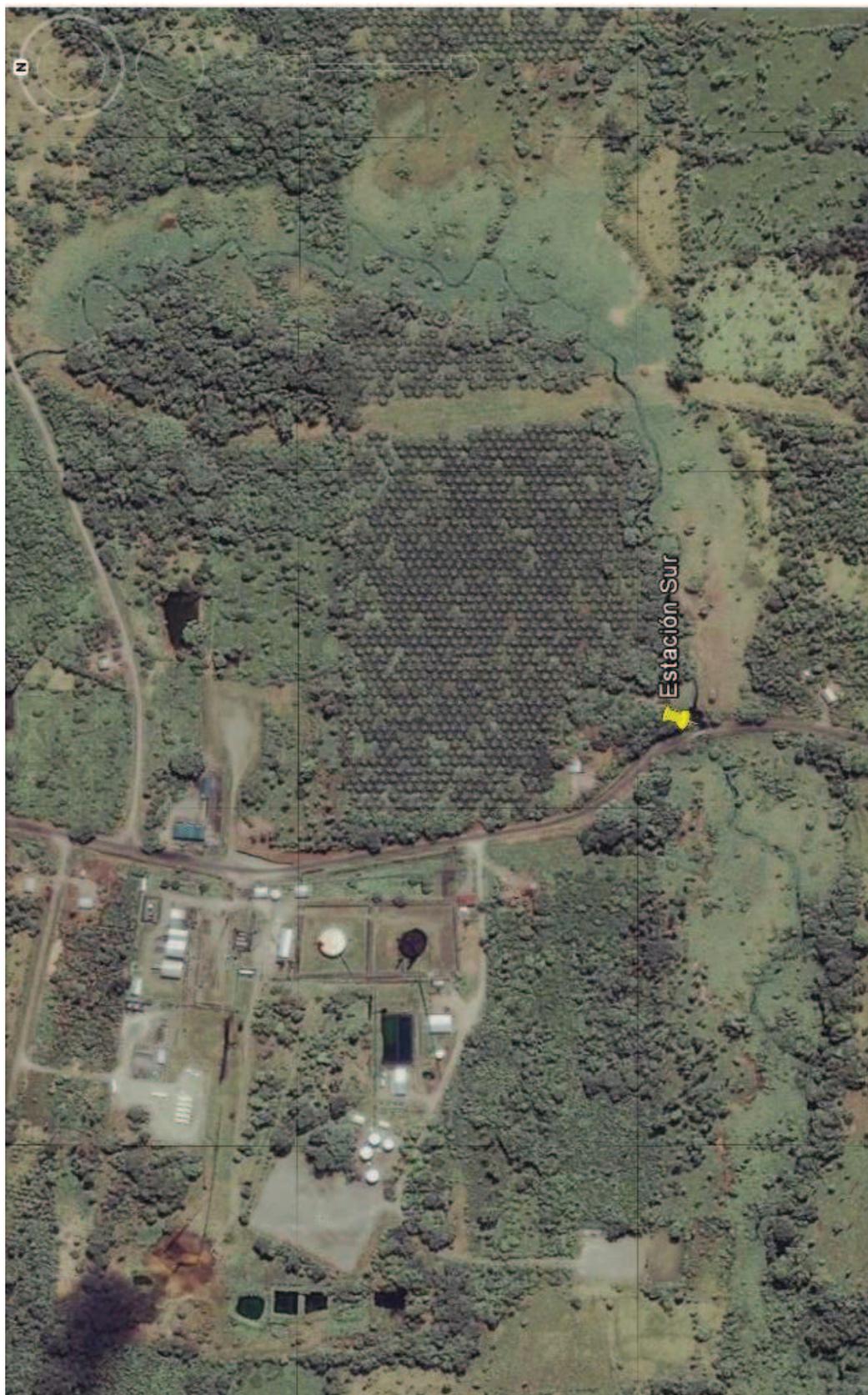


Figura AI.3. Imagen satelital de la Estación Sur



Figura AI.4. Imagen satelital de la Laguna de Petroindustrial

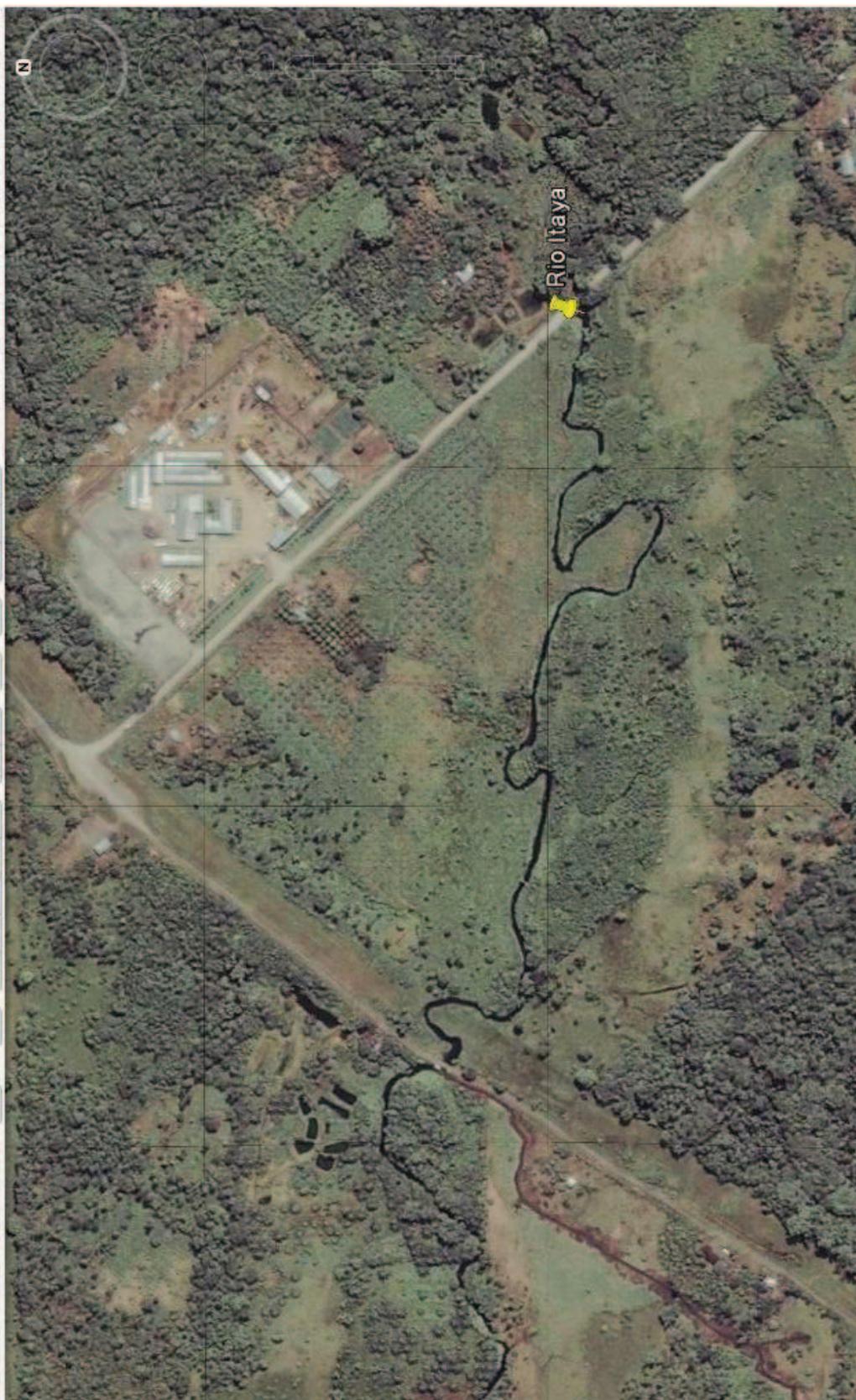


Figura A1.5. Imagen satelital del Rio Itaya.

ANEXO II

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA PRECIPITACIÓN MEDIA MENSUAL DURANTE EL AÑO 2009 EN EL ÁREA DE INFLUENCIA DEL CIS

El presente análisis estadístico se realizó con el fin de caracterizar la pluviosidad en el área de influencia del CIS. Para la toma de datos se consideraron los reportes de INAMHI (2009) en los registros de las estaciones meteorológicas “Lago Agrio Aeropuerto” y “El Coca Aeropuerto” ya que estas se encuentran en los extremos norte y sur, respectivamente, del área de influencia directa del campo Shushufindi donde opera el CIS. Los datos de precipitaciones media mensual se reportan en la Tabla AII.1.

Tabla AII.1. Precipitación media mensual en mm durante el año 2009

MES	LAGO AGRIO AEROP.	EL COCA AEROP.
Enero	412,1	309,3
Febrero	311,2	319,9
Marzo	387,5	416,5
Abril	370,5	403,5
Mayo	273,4	221,0
Junio	182,5	191,0
Julio	243,0	168,1
Agosto	171,4	267,2
Septiembre	134,2	241,1
Octubre	298,0	181,6
Noviembre	349,5	231,3
Diciembre	192,5	152,5

Fuente: INAMHI (2009)

Para realizar el análisis estadístico a los datos de la Tabla AII.1 se aplicó la opción “Multiple Sample Comparison” del programa estadístico “Statgraphics”. Se obtuvieron los estadísticos que se reportan en la Tabla AII.2, la prueba de Duncan y el ANOVA que se indican en la Tabla AII.4.

Tabla AII.2. Estadísticos de la precipitación media mensual en “Lago Agrio Aerop” y “El Coca Aerop” durante el año 2009*

Estación	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Curtosis Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
								Inferior	Superior
Lago Agrio Aerop.	277,15	92,86	33,51	134,2	412,1	-0,107	-0,963	218,149	336,151
El Coca Aerop.	258,58	87,77	33,94	152,5	416,5	1,04	-0,343	202,816	314,351

N: 12 corresponde a los datos de precipitación durante los meses del año 2009.

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

* Fuente INAMHI (2009)

La Tabla AII.2 muestra un resumen de los principales estadísticos para las dos estaciones meteorológicas. De particular interés son el sesgo estándar y la curtosis estándar, ya que estos sirven para determinar si las muestras tienen distribuciones normales.

Valores de estos estadísticos fuera del rango de -2 a +2 indican desviaciones significativas de la normalidad; en el presente caso tanto los sesgos estándar como las curtosis estándar se encuentran dentro del rango esperado, lo que indica que cumplen con las características de una distribución normal con un coeficiente de variación de 34 % para las dos estaciones; también se obtuvieron los intervalos de confianza al 95 % y la diferencia de medias.

Los datos de precipitación en las estaciones meteorológicas “Lago Agrio Aerop” y “El Coca Aerop” presentan el mismo CV y un rango similar, lo que confirma que tienen un mismo patrón de distribución. Además mediante los valores del sesgo estándar y la curtosis estándar se determinó que tienen un comportamiento de una distribución normal.

Para determinar si existen diferencias estadísticamente significativas, mediante el programa “Statgraphics”, se realizaron el ANOVA y la prueba de rangos múltiples de Duncan al 95 %, los resultados se reportan en la Tabla AII.3. Según la prueba de Duncan se encuentra que los dos grupos de datos son homólogos con una diferencia de medias igual a 18,57 mm; según el ANOVA y al tomar en cuenta que el valor-P es mayor a 0,05 se concluye que no hay una diferencia

estadísticamente significativa entre las distribuciones de la precipitación media mensual entre las dos estaciones meteorológicas.

Según Steel y Torrie (1988), Si F calculado (0,25) excede el 1 % de F tabulado (4,30), se concluye que existen diferencias significativas entre medias o si el cuadrado medio de los tratamientos (entre estaciones) es menor que el error (dentro de las estaciones), el resultado se declara no significativo por pequeña que sea la razón (p. 137); de acuerdo a esto se concluye que no existen diferencias significativas entre los dos grupos de datos.

Tabla AII.3. Prueba de Duncan y ANOVA para la precipitación media mensual en las estaciones “Lago Agrio Aerop” y “El Coca Aerop” durante el año 2009

Duncan			ANOVA					
Estación	GH*	contraste $\Delta\bar{Y}$	Fuente de variación	SC	GL	CM	Valor F**	Valor P***
Lago Agrio Aerop.	a	18,57	Entre estaciones	2068,33	1	2068,33	0,25	0,62
			Dentro estaciones	179596,00	22	8163,45		
El Coca Aerop.	a		Total	181664,00	23	--		

GH: Grupos homogéneos

$\Delta\bar{Y}$: Diferencia de medias

SC: Suma de cuadrados

GL: Grados de libertad

CM: Cuadrados medios

N: 12 corresponde a los datos de precipitación durante los meses del año 2009.

* Los niveles que contienen X en una misma columna, forman un grupo de medias dentro de las cuales no existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

**F teórico igual a 4,30 (Steel y Torrie, 1988, p. 568)

*** Valores menores a 0,05 indican una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$)

Debido a que los datos de precipitación en las dos estaciones son semejantes con un nivel de confianza del 95 % se pueden usar indistintamente los datos de cualquiera de las dos estaciones meteorológicas o su promedio para caracterizar al área de influencia del CIS; para particularizar, se tomaron los datos de precipitación correspondientes a la estación “Lago Agrio Aerop.” para la Estación Norte; “El Coca Aerop.” para la Estación Sur y el Río Itaya; y el promedio de las dos estaciones meteorológicas para la Laguna, por encontrarse, ésta, en el área central del campo Shushufindi donde opera el CIS. El promedio de la precipitación entre las dos estaciones se muestra en la Tabla AII.4

Tabla AII.4. Promedio en mm de la precipitación mensual entre las estaciones “Lago Agrio Aerop” y “El Coca Aerop” durante el año 2009*

MES	PROMEDIO
Enero	360,7
Febrero	315,6
Marzo	402,0
Abril	387,0
Mayo	247,2
Junio	186,8
Julio	205,6
Agosto	219,3
Septiembre	187,7
Octubre	239,8
Noviembre	290,4
Diciembre	172,5

*Fuente: INAMHI (2009)

ANEXO III

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL AGUA DETERMINADAS “*IN SITU*”

Para el análisis estadístico de las propiedades fisicoquímicas del agua se usó la opción, “Multiple-Sample Comparison” del programa Statgraphics, esta opción permite además de los estadísticos, la realización del ANOVA y la prueba de rangos múltiples de Duncan. El ejemplo de cálculo se explica a continuación:

Ejemplo de cálculo de la determinación de los parámetros estadísticos de las características fisicoquímicas del agua

La aplicación “multiple simple comparison” del programa Statgraphics usa las siguientes formulas para el cálculo de parámetros estadísticos.

$$X_{media} = \frac{\sum X_i}{N} \quad [AIII.1]$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_{media})^2}{(N-1)}} \quad [AIII.2]$$

$$CV = \frac{S * 100}{X_{media}} \quad [AIII.3]$$

$$Z_1 = \frac{N \sum (X_i - X_{media})^3}{(N-1)(N-2)S^3} * \sqrt{N/6} \quad [AIII.4]$$

$$IC = X_{media} \pm t_{\infty/2, N-1} \frac{S}{\sqrt{N}} \quad [AIII.5]$$

Donde:

X_{media} = media aritmética

X_i = datos individuales de cada propiedad que se reporta en la Tabla 3.5.

N = número de datos, tamaño de la muestra

S = desviación estándar

CV = coeficiente de variación

Z_1 = sesgo estándar

IC= intervalo de confianza de la media

$t_{\alpha/2, N-1}$ = percentil para la distribución t de Student con una probabilidad de error $\alpha/2$ y N-1 grados de libertad.

Al aplicar las ecuaciones anteriores a los datos de la Tabla 3.5 para la temperatura en la Estación Norte se tiene:

A partir de los valores: 26,5 °C; 24,9 °C y 27,5 °C; con la ecuación AIII.1 se obtiene el valor medio de la temperatura.

$$X_{media} = \frac{26,5 + 24,9 + 27,5}{3} = 26,3 \text{ °C}$$

Con la ecuación AIII.2 se obtiene:

$$S = \sqrt{\frac{(26,5 - 26,3)^2 + (24,9 - 26,3)^2 + (27,5 - 26,3)^2}{(3 - 1)}} = 1,3 \text{ °C}$$

Con los resultados de la media y la desviación estándar, al aplicar la ecuación AIII.3 se obtiene el coeficiente de variación, este parámetro es una medida de dispersión, mide la magnitud de la desviación estándar como porcentaje de la media:

$$CV = \frac{1,3 \cdot 100}{26,3} = 4,99$$

La aplicación de la ecuación AIII.4, nos da el valor del sesgo estándar que es una medida de forma; valores fuera de -2 a 2 indican un comportamiento diferente de la distribución normal.

$$Z_1 = \frac{3 [(26,5 - 26,3)^3 + (24,9 - 26,3)^3 + (27,5 - 26,3)^3]}{(3-1)(3-2)1,3^3} * \sqrt{3/6} = -0,47$$

Finalmente, para la obtención del intervalo de confianza de medias se aplica la ecuación AIII.5.

$$IC = 26,3 \pm 4,3 \frac{1,3}{\sqrt{3}} = 26,3 \pm 3,26$$

Estos cálculos se realizaron para cada uno de los parámetros fisicoquímicos y los resultados se reportan en las Tablas AIII.1, AIII.2 y AIII.3. La media junto a la desviación estándar se reportan también en las Tablas 3.6 y 3.9.

Tabla AIII.1. Estadísticos de la precipitación y de los parámetros fisicoquímicos determinados en los cuerpos de agua respecto a los meses de muestreo (CIS1*)

Parámetro	Mes	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
								Inferior	Superior
Temperatura (°C)	M	25,6	2,3	8,84	23,0	28,2	0,04	21,98	29,17
	J	26,1	2,3	8,96	24,3	29,5	1,35	22,38	29,82
	O	27,6	1,5	5,49	25,9	29,6	0,40	25,21	30,04
pH	M	7,31	0,47	6,48	6,62	7,68	-1,35	6,56	8,06
	J	6,92	0,33	4,81	6,54	7,26	-0,17	6,39	7,45
	O	8,33	0,29	3,51	8,12	8,76	1,45	7,86	8,80
ORP (mV)	M	164,8	110,3	66,95	2,2	242,0	-1,47	-10,78	340,38
	J	190,7	73,6	38,56	81,0	235,0	-1,58	73,70	307,80
	O	191,5	18,9	9,88	164,0	204,0	-1,35	161,38	221,62
Conductividad (µS/cm)	M	68,0	51,1	75,17	23,0	123,0	0,14	-13,33	149,33
	J	81,7	53,5	65,47	34,0	141,0	0,18	-3,42	166,92
	O	72,7	53,2	73,14	25,0	126,0	0,05	-11,91	157,41
Precipitación (mm/mes)	M	240,6	25,1	10,42	221,0	273,4	0,70	200,74	280,56
	J	196,2	35,9	18,28	168,1	243,0	0,70	139,14	253,26
	O	225,3	55,7	24,74	181,6	298,0	0,70	136,58	313,92

*N: 4 corresponde a los datos de todos los sitios en cada fecha de muestreo.

DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación; M: Mayo; J: Julio; O: Octubre

De los datos de la Tabla AIII.1 con relación a los meses de muestreo en el área de influencia CIS1 todas las características fisicoquímicas tienen un comportamiento de una distribución normal pues el valor del sesgo estándar se encuentra dentro del rango de -2 a 2. De acuerdo al CV la conductividad y el ORP presentan la mayor dispersión; es particularmente notoria el valor de la desviación estándar (110,3 mV) en el ORP durante el mes de mayo superior a los otros meses, esto se debe al valor (2,2 mV) que se obtuvo en el Río Itaya durante el primer muestreo, aproximadamente cien veces inferior a los valores correspondientes a julio (235 mV) y octubre (204 mV).

Tabla AIII.2. Estadísticos de la precipitación y de los parámetros fisicoquímicos determinados en los cuerpos de agua respecto a los meses de muestreo (CIS2*)

Parámetro	Mes	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
								Inferior	Superior
Temperatura (°C)	M	26,4	1,8	6,81	24,6	28,2	-0,12	21,96	30,91
	J	26,2	2,8	10,84	24,3	29,5	1,16	19,17	33,30
	O	27,7	1,9	6,71	25,9	29,6	0,28	23,06	32,28
pH	M	7,23	0,55	7,59	6,62	7,68	-0,88	5,87	8,60
	J	6,85	0,37	5,40	6,54	7,26	0,80	5,93	7,77
	O	8,40	0,31	3,74	8,18	8,76	1,14	7,62	9,18
ORP (mV)	M	219,0	25,2	11,52	192,0	242,0	-0,49	156,30	281,70
	J	176,0	82,5	46,89	81,0	230,0	-1,19	-29,01	381,01
	O	187,3	20,8	11,11	164,0	204,0	-0,91	135,62	239,04
Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$)	M	57,33	56,9	99,22	23,0	123,0	1,22	-83,99	198,65
	J	71,33	60,4	84,65	34,0	141,0	1,22	-78,67	221,34
	O	60,00	57,2	95,32	25,0	126,0	1,22	-82,07	202,07
Precipitación (mm/mes)	M	247,2	26,2	10,60	221,0	273,4	0,00	182,12	312,28
	J	205,6	37,4	18,22	168,1	243,0	-0,00	112,54	298,60
	O	239,8	58,2	24,27	181,6	298,0	0,00	95,22	384,38

*N: 3 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa (excluye al Río Itaya) en cada fecha de muestreo

DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación; M: Mayo; J: Julio; O: Octubre

De los datos de la Tabla AIII.2 con relación a los meses de muestreo en el área de influencia directa CIS2 (excluye el Río Itaya), todas las características fisicoquímicas tienen un comportamiento de una distribución normal pues el valor según el sesgo estándar se encuentra dentro del rango de -2 a 2; de acuerdo al CV la conductividad presenta la mayor dispersión. A diferencia del área CIS1, al excluir el Río Itaya el CV para el ORP presenta valores semejantes entre el mes de mayo (11,52 %) y octubre (11,11 %), lo que indica que tienen la misma dispersión.

En la Tabla AIII.3, los resultados de los estadísticos con relación a los sitios muestreo, indican que el ORP en el Río Itaya presenta la mayor CV y por tanto la mayor dispersión debido al valor de 2,2 mV que se obtuvo durante el mes de mayo; según el sesgo estándar en todos los sitios de muestreo las características fisicoquímicas tienen un comportamiento de una distribución normal con un rango de -2 a 2; únicamente el ORP para las áreas CIS1 y CIS2 muestra un

comportamiento diferente a la distribución normal con valores de sesgo estándar inferiores a -2.

Tabla AIII.3. Estadísticos de la precipitación y de los parámetros fisicoquímicos determinados en los cuerpos de agua respecto a los sitios de muestreo

Parámetro	Sitio	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
								Inferior	Superior
Temperatura (°C)	EN	26,3	1,3	4,99	24,9	27,5	-0,47	23,04	29,56
	ES	24,9	0,9	3,41	24,3	25,9	1,06	22,82	27,05
	L	29,1	0,8	2,68	28,2	29,6	-1,20	27,16	31,04
	RI	25,4	2,3	8,92	23,0	27,5	-0,41	19,77	31,03
	CIS1*	26,4	2,1	7,88	23,0	29,6	0,14	25,11	27,76
	CIS2**	26,8	2,0	7,60	24,3	29,6	0,30	25,21	28,34
pH	EN	7,31	1,36	17,23	6,54	8,76	1,22	4,18	10,44
	ES	7,64	0,54	7,09	7,26	8,26	1,13	6,29	8,99
	L	7,54	0,73	9,63	6,75	8,18	-0,60	5,73	9,34
	RI	7,60	0,50	6,55	7,13	8,12	0,36	6,36	8,83
	CIS1*	7,52	0,71	9,41	6,54	8,76	0,27	7,07	7,97
	CIS2**	7,49	0,79	10,53	6,54	8,76	0,34	6,89	8,10
ORP (mV)	EN	207,7	39,8	19,18	164,0	242,0	-0,71	108,73	306,61
	ES	159,0	67,8	42,65	81,0	204,0	-1,18	-9,46	327,46
	L	215,7	19,1	8,85	194,0	230,0	-1,04	168,25	263,08
	RI	147,1	126,4	85,96	2,2	235,0	-1,14	-166,96	461,09
	CIS1*	182,3	71,1	39,02	2,2	242,0	-2,70	137,14	227,56
	CIS2**	194,1	48,4	24,94	81,0	242,0	-2,22	156,91	231,32
Conductividad (µS/cm)	EN	27,3	5,9	21,44	23,0	34,0	1,07	3,05	36,83
	ES	130,0	9,6	7,42	123,0	141,0	1,09	106,04	153,96
	L	31,3	6,8	21,72	26,0	39,0	0,96	14,42	48,24
	RI	108,0	7,0	6,48	100,0	113,0	-1,11	90,61	125,39
	CIS1*	74,2	48,0	64,68	23,0	141,0	0,16	43,69	104,65
	CIS2**	62,9	50,8	80,77	23,0	141,0	1,05	23,85	101,93
Precipitación (mm/mes)	EN	271,7	27,6	10,15	243,0	298,0	-0,22	203,03	339,91
	ES	190,2	27,5	14,45	168,1	221,0	0,90	121,95	258,51
	L	230,7	22,2	9,61	205,6	247,2	-1,07	175,74	285,99
	RI	190,2	27,5	14,45	168,1	221,0	0,90	121,95	258,51
	CIS1*	220,7	41,71	18,90	168,1	298,0	0,49	194,20	247,20
	CIS2**	230,86	41,70	18,06	168,1	298,0	0,01	198,80	262,91

N: 3 corresponden a los datos de las tres fechas en cada sitio de muestreo

*N:12 corresponde a los datos de todos los sitios en todas las fechas de muestreo

**N: 9 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa (excluye al Río Itaya) en todas las fechas de muestreo.

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

CIS: Complejo Industrial Shushufindi

ANEXO IV

NORMATIVA NACIONAL

Para el presente estudio se utilizaron el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 264-316) y el Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador (Gobierno del Ecuador, 2001, p. 34-39).

TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACIÓN SECUNDARIA DEL MINISTERIO DEL AMBIENTE

El Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente también conocido como TULAS fue expedido mediante Decreto Ejecutivo No. 3516 y publicado en el R.O. Edición Especial No. 2 del 31 de Marzo del 2003. En el desarrollo del presente proyecto se utilizarán el Anexo 1 y Anexo 2 del libro VI, ya que esta sección abarca lo correspondiente a la calidad ambiental y de descarga de efluentes para el recurso agua y suelo (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 264-316). A continuación se transcribe el extracto de esta norma en lo relativo a las características fisicoquímicas y los metales bajo estudio en los componentes agua y suelo.

Tabla AIV.1. Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional*

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permisible
Bario	Ba	mg/L	1,0
Cadmio	Cd	mg/L	0,01
Cobre	Cu	mg/L	1,0
Hierro (total)	Fe	mg/L	1,0
Mercurio (total)	Hg	mg/L	0,001
Plomo (total)	Pb	mg/L	0,05
Potencial de hidrógeno	pH	--	6-9
Temperatura	--	°C	Condición Natural \pm 3 grados
Zinc	Zn	mg/L	5,0

*Tabla 1, Anexo 1, libro VI del TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 264-267)

Tabla AIV.2. Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección*

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permissible
Bario	Ba	mg/L	1,0
Cadmio	Cd	mg/L	0,001
Cobre	Cu	mg/L	1,0
Cromo hexavalente	Cr ⁺⁶	mg/L	0,05
Hierro (total)	Fe	mg/L	0,3
Mercurio (total)	Hg	mg/L	0,001
Níquel	Ni	mg/L	0,025
Plomo (total)	Pb	mg/L	0,05
Potencial de Hidrógeno	pH	--	6-9
Temperatura	°C	--	Condición Natural \pm 3 grados
Vanadio	V	mg/L	0,1
Zinc	Zn	mg/L	5,0

*Tabla 2, Anexo 1, libro VI del TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 267-269)

Criterios de calidad de aguas para la preservación de flora y fauna en aguas dulces frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuarios

Tabla AIV.3. Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario*

Parámetros	Expresados Como	Unidad	Límite máximo permisible		
			Agua fría dulce	Agua cálida dulce	Agua marina y de estuario
Potencial de hidrógeno	pH	--	6, 5-9	6, 5-9	6, 5-9, 5
Bario	Ba	mg/L	1,0	1,0	1,0
Cadmio	Cd	mg/L	0,001	0,001	0,005
Zinc	Zn	mg/L	0,18	0,18	0,17
Plomo	Pb	mg/L	--	--	0,01
Cobre	Cu	mg/L	0,02	0,02	0,05
Cromo total	Cr	mg/L	0,05	0,05	0,05
Hierro	Fe	mg/L	0,3	0,3	0,3
Mercurio	Hg	mg/L	0,0002	0,0002	0,0001
Níquel	Ni	mg/L	0,025	0,025	0,1
Temperatura	°C	--	CN + 3 Máxima 20	CN + 3 Máxima 32	CN + 3 Máxima 32

*Tabla 3, Anexo 1, libro VI del TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 269-270)

CN: Condición natural

“Se entiende por uso del agua para preservación de flora y fauna, su empleo en

actividades destinadas a mantener la vida natural de los ecosistemas asociados, sin causar alteraciones en ellos, o para actividades que permitan la reproducción, supervivencia, crecimiento, extracción y aprovechamiento de especies bioacuáticas en cualquiera de sus formas, tal como en los casos de pesca y acuicultura” (Gobierno del Ecuador, 2003, p. 269).

Tabla AIV. 4. Límites máximos permisibles adicionales para la interpretación de la calidad de las aguas*

Parámetros	Unidad	Límite máximo permisible	
		Agua Marina	Agua Dulce
Vanadio (total)	µg/l	--	100

*Tabla 4, Anexo 1, libro VI del TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003, p. 272)

Criterios de calidad de aguas de uso agrícola o de riego

“Se entiende por agua de uso agrícola aquella empleada para la irrigación de cultivos y otras actividades conexas o complementarias que establezcan los organismos competentes” (Gobierno del Ecuador, 2003, p. 277).

Tabla AIV.5. Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola*

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Bario	Ba	mg/L	1,0
Cadmio	Cd	mg/L	0,01
Cobre	Cu	mg/L	2,0
Cromo hexavalente	Cr+6	mg/L	0,1
Hierro	Fe	mg/L	5,0
Mercurio (total)	Hg	mg/L	0,001
Níquel	Ni	mg/L	0,2
Potencial de hidrógeno	pH	--	6-9
Plomo	Pb	mg/L	0,05
Vanadio	V	mg/L	0,1
Zinc	Zn	mg/L	2,0

*Tabla 6, Anexo 1, libro VI del TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 277.278)

Tabla AIV.6. Parámetros de los niveles guía de la calidad del agua para riego**

PROBLEMA POTENCIAL	UNIDADES	*GRADO DE RESTRICCIÓN.			
		Ninguno	Ligero	Moderado	Severo
Salinidad CE (2)	Milimhos/cm	0,7	0,7	3,0	>3,0
pH	Rango normal	6,5 –8,4			

*Es un grado de limitación, que indica el rango de factibilidad para el uso del agua en riego.

**Tabla 7, Anexo 1, libro VI del TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003, p. 278)

Criterios de calidad para aguas de uso pecuario

Tabla AIV.7. Criterios de calidad para aguas de uso pecuario*

Parámetros	Expresado como	Unidad	Valor máximo permisible
Bario	Ba	mg/L	1,0
Cadmio	Cd	mg/L	0,05
Cinc	Zn	mg/L	25,0
Cobre	Cu	mg/L	0,5
Cromo hexavalente	Cr+6	mg/L	1,0
Hierro	Fe	mg/L	1,0
Mercurio (total)	Hg	mg/L	0,01
Níquel	Ni	mg/L	0,5
Potencial de hidrógeno	pH		6-9
Plomo	Pb	mg/L	0,05
Vanadio	V	mg/L	10,0

*Tabla 8, Anexo 1, libro VI del TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 279-280)

“Se entiende como aguas para uso pecuario a aquellas empleadas para el abrevadero de animales, así como otras actividades conexas y complementarias que establezcan los organismos competentes” (Gobierno del Ecuador, 2003, p. 279).

Criterios de Calidad del Suelo

Tabla AIV.8. Criterios de Calidad de Suelo*

Parámetros Inorgánicos	Unidades (Concentración en Peso Seco)	Suelo
Bario	mg/kg	200
Cadmio	mg/kg	0.5
Cobre	mg/kg	30
Cromo Total	mg/kg	20
Mercurio	mg/kg	0.1
Níquel	mg/kg	20
Plomo	mg/kg	25
Vanadio	mg/kg	25
Zinc	mg/kg	60

*Tabla 2, Anexo 2, libro VI del TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 313-314)

Tabla AIV.9. Criterios de Remediación o Restauración (Valores Máximos Permitidos)*

Parámetros Inorgánicos	Unidades (Concentración en Peso Seco)	USO DEL SUELO			
		Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
Bario	mg/kg	750	500	2000	2000
Cadmio	mg/kg	2	5	10	10
Cobre	mg/kg	63	63	91	91
Cromo Total	mg/kg	65	65	90	90
Mercurio (inorgánico)	mg/kg	0.8	2	10	10
Níquel	mg/kg	50	100	100	100
Plomo	mg/kg	100	100	150	150
Selenio	mg/kg	2	3	10	10
Vanadio	mg/kg	130	130	130	130
Zinc	mg/kg	200	200	380	380

*Tabla 3, Anexo 2, libro VI del TULAS (Gobierno del Ecuador, 2003, pp. 314-316)

REGLAMENTO AMBIENTAL PARA LAS OPERACIONES HIDROCARBURIFERAS DEL ECUADOR

Mediante Decreto Ejecutivo No. 2982, publicado en el R.O. No. 766 del 24 de agosto de 1995, el gobierno del Ecuador adoptó el Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador en él se establecían límites para descargas líquidas (Gobierno del Ecuador, 1995, pp. 72,74) y se resumen a continuación:

Tabla AIV.10. Límites permisibles de descarga de fluidos y aguas de formación exploración, explotación, transporte y almacenamiento de hidrocarburos*

Parámetro	Expresado en	Unidad	Máximo valor permitido
Potencial hidrógeno	pH	--	5-9
Temperatura	°C	°C	--
Cadmio	Cd	mg/L	<0,1
Zinc	Zn	mg/L	<0,5
Cobre	Cu	mg/L	<3,0
Cromo	Cr	mg/L	<0,5
Mercurio	Hg	mg/L	<0,01
Níquel	Ni	mg/L	<2,0
Plomo	Pb	mg/L	<0,5
Vanadio	V	mg/L	<1,0

*Tabla No. 4 (Gobierno del Ecuador, 1995, p. 72)

Tabla AIV.11. Límites permisibles de descargas líquidas industrialización*

Parámetro	Expresado en	Unidad	Valor máximo permisible
Potencial hidrógeno	pH	---	5-9
Temperatura	°C	--	-
Cinc	Zn	mg/L	0,01
Cobre	Cu	mg/L	0,1
Hierro	Fe	mg/L	0,1
Mercurio	Hg	mg/L	0,01
Níquel	Ni	mg/L	0,01
Plomo	Pb	mg/L	0,01
Vanadio	V	mg/L	0,1
Cadmio	Cd	mg/L	0,1
Bario	Ba	mg/L	5

*Tabla No. 7 (Gobierno del Ecuador, 1995, p. 74)

Posteriormente, mediante el Decreto Ejecutivo No. 1215, publicado en el R.O. No. 265 de febrero del 2001 se expidió el Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador, que retira de la norma los metales cobre, hierro y zinc entre otros (Gobierno del Ecuador, 2001, pp. 34-39).

A continuación se presentan extractos de las tablas del decreto 1215 en lo referente a los límites permisibles para descargas líquidas y suelos contaminados.

El Decreto 1215 presenta los límites permisibles para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados; toma en cuenta el punto de descarga y el punto de control en el cuerpo receptor, pero en cuanto a metales solo los norma en el punto de descarga.

Tabla AIV.12. Límites permisibles en el punto de descarga de efluentes (punto de descarga)*

Parámetro	Expresado en	Unidad	Valor límite permisible	Promedio anual Destino de descarga
Potencial hidrógeno	pH	---	5<pH<9	5.0<pH<9.0Todos
Conductividad eléctrica	CE	μS/cm	<2500	<2000 Continente
Bario	Ba	mg/L	<5	<Todos
Cromo (total)	Cr	mg/L	<0.5	<0.4Todos
Plomo	Pb	mg/L	<0.5	<0.4Todos
Vanadio	V	mg/L	<1	<0.8Todos

*Tabla 4.a (Gobierno del Ecuador, 2001, p. 34)

Tabla AIV.13. Límites permisibles en el punto de control en el cuerpo receptor (inmisión)*

Parámetro	Expresado en	Unidad	Valor límite permisible	Promedio anual
Temperatura		°C	+3 °C	General
Potencial hidrógeno	pH	---	6.0<pH<8.0	6.0<pH<8.0General
Conductividad eléctrica	CE	μS/cm	<170	<120Continente

*Tabla 4.b (Gobierno del Ecuador, 2001, p. 35)

Tabla AIV.14. Parámetros a determinarse en la caracterización de aguas superficiales en Estudios de Línea Base – Diagnóstico Ambiental*

Parámetro	Expresado en	Unidad
Temperatura	°C	---
Potencial hidrógeno	pH	---
Conductividad eléctrica	CE	μS/cm
Coliformes fecales	Colonias	Col/100 ml
Oxígeno disuelto	OD	mg/L
Demanda bioquímica de oxígeno	DBO5	mg/L
Demanda química de oxígeno	DQO	mg/L
Amonio	NH4	mg/L
Bario	Ba	mg/L
Cadmio	Cd	mg/L

Tabla AIV.15. Parámetros a determinarse en la caracterización de aguas superficiales en Estudios de Línea Base – Diagnóstico Ambiental* (**Continuación...**)

Cromo (total)	Cr	mg/L
Níquel	Ni	mg/L
Plomo	Pb	mg/L
Vanadio	V	mg/L
Sustancias tensoactivas (azul de metileno)	MBAS	mg/L
Fenoles	---	mg/L
Hidrocarburos totales	TPH	mg/L

*Tabla 9 (Gobierno del Ecuador, 2001, p. 38)

Tabla AIV.16. Parámetros adicionales y límites permisibles para aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados*

Parámetro	Expresado en	Unidad	Valor límite permisible
Cadmio	Cd	mg/L	<0.1
Mercurio	Hg	mg/L	<0.01
Níquel	Ni	mg/L	<2.0

*Tabla 10 (Gobierno del Ecuador, 2001, p. 38)

Tabla AIV.17. Parámetros recomendados y valores referenciales para aguas en piscinas remediadas destinadas al uso para piscicultura*

Parámetro	Expresado en	Unidad	Valor máximo referencial
Potencial hidrógeno	pH	---	6.5<pH<8.5

*Tabla 11 (Gobierno del Ecuador, 2001, p. 39)

Tabla AIV.18. Límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarburífera, incluidas las estaciones de servicios*

Parámetro	Expresado en	Unidad ¹	Uso agrícola ²	Uso industrial ³	Ecosistemas sensibles ⁴
Cadmio	Cd	mg/kg	<2	<10	<1
Níquel	Ni	mg/kg	<50	<100	<40
Plomo	Pb	mg/kg	<100	<500	<80

1) Expresado en base de sustancia seca (gravimétrico; 105 °C, 24 horas).

2) Valores límites permisibles enfocados en la protección de suelos y cultivos.

3) Valores límites permisibles para sitios de uso industrial (construcciones, etc.).

4) Valores límites permisibles para la protección de ecosistemas sensibles tales como Patrimonio Nacional de Áreas Naturales y otros identificados en el correspondiente Estudio Ambiental.

*Tabla 6 (Gobierno del Ecuador, 2001, p. 36)

ANEXO V

RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES ANALÍTICAS EN LAS MUESTRAS DE AGUA

Del resultado de las determinaciones analíticas se obtuvieron los datos que se reportan en las Tablas AV.1, AV.2 y AV.3.

Tabla AV.1. Determinación de metales en muestras de agua del muestreo I*

código muestra	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/l)
EN-RA1	< 0,1	< 0,001	0,017	0,012	0,818	< 0,001	0,9	< 0,01	0,015	< 0,1
EN-RA2	< 0,1	< 0,001	0,012	0,013	0,819	< 0,001	0,8	< 0,01	ND	ND
EN-FA1	< 0,1	< 0,001	0,013	0,013	0,219	< 0,001	0,5	< 0,01	ND	ND
EN-FA2	< 0,1	< 0,001	0,007	0,013	0,150	< 0,001	0,5	< 0,01	0,051	< 0,1
ES-RA1	< 0,1	< 0,001	0,039	0,013	0,986	< 0,001	1,2	< 0,01	ND	ND
ES-RA2	< 0,1	< 0,001	0,031	0,014	1,237	< 0,001	1,1	< 0,01	0,195	< 0,1
ES-FA1	< 0,1	< 0,001	0,032	0,012	0,167	< 0,001	1,2	< 0,01	ND	ND
ES-FA2	< 0,1	< 0,001	0,031	0,013	0,187	< 0,001	1,5	< 0,01	0,040	< 0,1
L-RA1	< 0,1	< 0,001	0,039	0,015	0,785	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
L-RA2	< 0,1	< 0,001	0,038	0,013	0,732	< 0,001	0,1	< 0,01	0,026	< 0,1
L-FA1	< 0,1	< 0,001	0,038	0,014	0,333	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,029	< 0,1
L-FA2	< 0,1	< 0,001	0,042	0,013	0,241	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
RI-RA1	< 0,1	< 0,001	0,028	0,013	0,708	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,011	< 0,1
RI-RA2	< 0,1	< 0,001	0,021	0,013	0,839	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
RI-FA1	< 0,1	< 0,001	0,026	0,012	0,249	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,019	0,9
RI-FA2	< 0,1	< 0,001	0,022	0,013	0,273	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
Agua deionizada	< 0,1	< 0,001	0,001	0,012	< 0,001	< 0,001	< 0,1	< 0,01	< 0,01	< 0,1

* 06 al 07 de mayo

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Rio Itaya

RA: Muestra sin filtrar

FA: Muestra filtrada

ND: no determinado

Tabla AV.2. Determinación de metales en muestras de agua del muestreo II*

código muestra	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
EN-RA1	< 0,1	< 0,001	0,042	0,017	0,864	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
EN-RA2	< 0,1	< 0,001	0,032	0,018	0,793	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,03	< 0,1
EN-FA1	< 0,1	< 0,001	0,044	0,017	0,114	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,021	< 0,1
EN-FA2	< 0,1	< 0,001	0,042	0,017	0,107	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
ES-RA1	< 0,1	< 0,001	0,055	0,018	0,765	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,007	1,3
ES-RA2	< 0,1	< 0,001	0,057	0,017	0,154	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
ES-FA1	< 0,1	< 0,001	0,050	0,017	0,146	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
ES-FA2	< 0,1	< 0,001	0,050	0,018	0,535	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,043	0,1
L-RA1	< 0,1	< 0,001	0,044	0,017	1,060	< 0,001	0,1	< 0,01	ND	ND
L-RA2	< 0,1	< 0,001	0,044	0,017	0,922	< 0,001	0,1	< 0,01	0,015	< 0,1
L-FA1	< 0,1	< 0,001	0,044	0,017	0,206	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
L-FA2	< 0,1	< 0,001	0,042	0,017	0,244	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,042	< 0,1
RI-RA1	< 0,1	< 0,001	0,039	0,018	0,470	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,035	< 0,1
RI-RA2	< 0,1	< 0,001	0,041	0,018	0,414	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
RI-FA1	< 0,1	< 0,001	0,044	0,017	0,133	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
RI-FA2	< 0,1	< 0,001	0,044	0,016	0,125	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,013	0,4
Agua deionizada	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,016	< 0,001	< 0,001	< 0,1	< 0,01	< 0,001	< 0,1

*22 al 23 de julio.

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

RA: Muestra sin filtrar

FA: Muestra filtrada

ND: no determinado

Tabla AV.3. Determinación de metales en muestras de agua del muestreo III*

código muestra	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
EN-RA1	< 0,1	< 0,001	0,008	0,017	1,433	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
EN-RA2	< 0,1	< 0,001	0,006	0,017	1,425	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,016	1,2
EN-FA1	< 0,1	< 0,001	0,013	0,017	1,334	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
EN-FA2	< 0,1	< 0,001	0,008	0,018	1,253	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,033	< 0,1
ES-RA1	< 0,1	< 0,001	0,014	0,017	0,794	< 0,001	0,1	< 0,01	ND	ND
ES-RA2	< 0,1	< 0,001	0,008	0,016	0,643	< 0,001	0,1	< 0,01	0,014	< 0,1
ES-FA1	< 0,1	< 0,001	0,015	0,016	0,503	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,024	0,1
ES-FA2	< 0,1	< 0,001	0,012	0,016	0,532	< 0,001	0,1	< 0,01	ND	ND
L-RA1	< 0,1	< 0,001	0,010	0,016	1,744	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,0 12	< 0,1
L-RA2	< 0,1	< 0,001	0,013	0,017	1,760	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
L-FA1	< 0,1	< 0,001	0,008	0,017	2,355	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
L-FA2	< 0,1	< 0,001	0,011	0,018	1,213	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,03	< 0,1
RI-RA1	< 0,1	< 0,001	0,010	0,016	0,688	< 0,001	0,1	< 0,01	0,007	< 0,1
RI -RA2	< 0,1	< 0,001	0,008	0,016	0,669	< 0,001	0,1	< 0,01	ND	ND
RI -FA1	< 0,1	< 0,001	0,010	0,018	0,576	< 0,001	0,1	< 0,01	0,148	< 0,1
RI -FA2	< 0,1	< 0,001	0,012	0,016	0,621	< 0,001	< 0,1	< 0,01	ND	ND
Agua deionizada	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,015	< 0,001	< 0,001	< 0,1	< 0,01	< 0,001	< 0,1

* 28 de octubre

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

RA: Muestra sin filtrar

FA: Muestra filtrada

ND: no determinado

De los datos de las Tablas AV.1, AV.2 y AV.3 se obtuvieron los promedios entre las muestras paralelas, Los resultados se muestran en las Tablas 3.13, 3.14 y 3.15

ANEXO VI

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LAS MUESTRAS DE AGUA

Mediante el programa Statgraphics, con la aplicación “Multiple-Sample Comparison” se realizó el ANOVA y la prueba de rangos múltiples de Duncan para los elementos (Cr, Fe y Zn) que presentaron valores superiores a los límites de detección en todos los puntos de muestreo, para el caso de los elementos V y Hg se utilizó cero para los datos inferiores al LD. Los resultados se reportan en las Tablas 3.19, 3.20 y 3.22 y el ejemplo de cálculo para la determinación de parámetros estadísticos se explica a continuación.

Ejemplo de cálculo de la determinación de los parámetros estadísticos de la concentración de metales pesados en las muestras de agua

En el Anexo III, se describieron las formulas que usa la aplicación “multiple simple comparison” del programa Statgraphics. A partir de los valores de la concentración de cromo en la estación Norte: 0,014 mg/L; 0,037 mg/L y 0,007 mg/L correspondientes a mayo, julio y octubre y con la ecuación AIII.1 se obtiene la media aritmética.

$$X_{media} = \frac{0,014 + 0,037 + 0,007}{3} = 0,019 \frac{mg}{L}$$

Con la ecuación AIII.2 se obtiene:

$$S = \sqrt{\frac{(0,014 - 0,019)^2 + (0,037 - 0,019)^2 + (0,007 - 0,019)^2}{(3 - 1)}} = 0,016 \text{ mg/L}$$

Con los resultados de la media y la desviación estándar, se aplica la ecuación AIII.3 y se obtiene el coeficiente de variación (CV), este parámetro es una medida

de dispersión, mide la magnitud de la desviación estándar como porcentaje de la media:

$$CV = \frac{0,016 * 100}{0,019} = 81,8 \%$$

La aplicación de la ecuación AIII.4, da el valor del sesgo estándar que es una medida de forma; valores fuera de -2 a 2 indican un comportamiento diferente de la distribución normal.

$$Z_1 = \frac{3 [(0,015 - 0,019)^3 + (0,037 - 0,019)^3 + (0,007 - 0,019)^3]}{(3 - 1)(3 - 2)0,016^3} * \sqrt{3/6} = -0,882$$

Finalmente, para la obtención del intervalo de confianza de medias se aplica la ecuación AIII.5.

$$IC = 0,019 \pm 4,3 \frac{0,016}{\sqrt{3}} = 0,019 \pm 0,040$$

Estos cálculos se realizaron para los elementos Cr, Fe, V, Zn y Hg; los resultados se reportan en las Tablas AVI.1, AVI.2 y AVI.3 donde se incluyen las medidas de tendencia central, variación y forma; es particularmente importante el valor del sesgo estándar, ya que valores fuera de -2 a 2 indican un comportamiento diferente de la distribución normal. La media junto a la desviación estándar se reportan también en las Tablas 3.18 y 3.21.

De los datos de las Tablas AVI.1 y AVI.2 se puede observar que Cr, Fe, V, Zn y Hg respecto a los meses de muestreo tienen un comportamiento de una distribución normal con un sesgo estándar dentro del rango de -2 a 2; de acuerdo al CV el Zn en mayo y el Hg para julio y octubre presentan la mayor dispersión con valores de 144,23 % y 200 % para el área CIS1 y con valores de 128,26 % y 173,21 % para el área CIS2.

En la Tabla AVI.3 se presentan los resultados de los estadísticos para el Cr, Fe, V, Zn y Hg con relación a los sitios muestreo, según estos resultados se ve que el

Zn presenta el mayor CV (148,03 % en el ES y 163 % en CIS1 y CIS2) y por tanto la mayor dispersión; mientras que de los elementos que presentaron parcialmente valores inferiores al LD, el V y el Hg tienen elevados valores de CV, 202 % y 234 % respectivamente debido a que se trabajó con cero en los datos inferiores al LD. Según el sesgo estándar en todos los sitios de muestreo todos los elementos tienen un comportamiento de una distribución normal con el sesgo dentro del rango de -2 a 2; a excepción del V, Zn y Hg en las áreas totales CIS1 y CIS2

Tabla AVI.1. Estadísticos de la concentración de metales pesados determinados en las muestras de agua respecto a los meses de muestreo (CIS1*)

METAL	Mes	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
								Inferior	Superior
Cr (mg/L)	M	0,028	0,011	39,11	0,014	0,038	-0,47	0,010	0,045
	J	0,044	0,008	18,61	0,037	0,056	1,07	0,031	0,058
	O	0,009	0,002	23,93	0,006	0,012	-0,73	0,006	0,013
Fe (mg/L)	M	0,866	0,166	19,18	0,759	1,112	1,52	0,601	1,130
	J	0,680	0,273	40,17	0,442	0,991	0,24	0,245	1,115
	O	1,145	0,532	46,47	0,679	1,752	0,25	0,298	1,991
V (mg/L)	M	0,5	0,6	117,80	0,0	1,2	0,16	-0,46	1,51
	J	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	O	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
Zn (mg/L)	M	0,062	0,089	144,23	0,011	0,195	1,61	-0,080	0,203
	J	0,022	0,013	59,76	0,007	0,035	-0,16	0,001	0,042
	O	0,012	0,004	31,53	0,007	0,016	-0,82	0,006	0,018
Hg ($\mu\text{g/L}$)	M	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	J	0,3	0,7	200,00	< LD	1,3	1,63	-0,71	1,36
	O	0,3	0,6	200,00	< LD	1,2	1,63	-0,65	1,25

*N: 4 corresponde a los datos de todos los sitios en cada fecha de muestreo.

Valores inferiores al LD se tomaron como cero para efectos de cálculo.

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

M: Mayo

J: Julio

O: Octubre

Tabla AVI.2. Estadísticos de la concentración de metales pesados en las muestras de agua respecto a los meses de muestreo (CIS2*)

METAL	Mes	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
								Inferior	Superior
Cr (mg/L)	M	0,029	0,013	44,85	0,014	0,038	-1,09	-0,003	0,061
	J	0,046	0,010	21,04	0,037	0,056	0,54	0,022	0,070
	O	0,010	0,003	28,49	0,007	0,012	-1,18	0,003	0,017
Fe (mg/L)	M	0,896	0,189	21,08	0,759	1,112	1,09	0,427	1,365
	J	0,760	0,272	35,85	0,459	0,991	-0,75	0,083	1,436
	O	1,300	0,529	40,68	0,718	1,752	-0,73	-0,014	2,613
V (mg/L)	M	0,7	0,6	89,21	0,0	1,2	-0,91	-0,85	2,25
	J	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	O	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
Zn (mg/L)	M	0,079	0,101	128,26	0,015	0,195	1,21	-0,172	0,329
	J	0,017	0,012	67,36	0,007	0,030	0,61	-0,012	0,046
	O	0,014	0,002	14,29	0,012	0,016	0,00	0,009	0,019
Hg (µg/L)	M	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	J	0,4	0,8	173,21	< LD	1,3	1,22	-1,43	2,30
	O	0,4	0,7	173,21	< LD	1,2	1,22	-1,32	2,12

*N: 3 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa (excluye al Río Itaya).

Valores inferiores al LD se tomaron como cero para efectos de cálculo.

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

M: Mayo

J: Julio

O: Octubre

Tabla AVI.3. Estadísticos de la concentración de metales pesados en las muestras de agua respecto a los sitios de muestreo

METAL	Sitio	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
								Inferior	Superior
Cr (mg/L)	EN	0,019	0,016	82,92	0,007	0,037	0,92	-0,020	0,059
	ES	0,034	0,023	66,84	0,011	0,056	-0,05	-0,022	0,090
	L	0,031	0,017	54,29	0,012	0,044	-1,06	-0,011	0,074
	RI	0,025	0,016	64,31	0,009	0,041	0,10	-0,015	0,064
	CIS1*	0,027	0,016	60,44	0,007	0,056	0,30	0,017	0,038
	CIS2**	0,028	0,017	62,25	0,007	0,056	0,21	0,015	0,042
Fe (mg/L)	EN	1,025	0,350	34,10	0,819	1,429	1,22	0,157	1,894
	ES	0,763	0,328	43,02	0,459	1,112	0,42	-0,052	1,579
	L	1,167	0,520	44,52	0,758	1,752	0,95	-0,124	2,458
	RI	0,631	0,171	27,04	0,442	0,774	-0,81	0,207	1,055
	CIS1*	0,897	0,380	42,43	0,442	1,752	1,65	0,655	1,138
	CIS2**	0,985	0,396	40,16	0,459	1,752	1,13	0,681	1,289
V (mg/L)	EN	0,3	0,5	173,21	< LD	0,9	1,22	-0,99	1,59
	ES	0,4	0,7	153,65	< LD	1,2	1,19	-1,22	2,09
	L	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	RI	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	CIS1*	0,2	0,4	202,26	< LD	1,2	2,99	-0,06	0,46
	CIS2**	0,3	0,5	179,44	< LD	1,2	2,08	-0,10	0,61
Zn (mg/L)	EN	0,020	0,008	41,25	0,015	0,030	1,21	-0,001	0,041
	ES	0,072	0,107	148,03	0,007	0,195	1,22	-0,193	0,337
	L	0,018	0,007	41,72	0,012	0,026	1,00	-0,001	0,036
	RI	0,018	0,015	85,72	0,007	0,035	1,13	-0,020	0,055
	CIS1*	0,032	0,052	163,26	0,007	0,195	4,66	-0,001	0,065
	CIS2**	0,037	0,060	163,06	0,007	0,195	3,58	-0,009	0,083
Hg (µg/L)	EN	0,4	0,7	173,21	< LD	1,2	1,22	-1,32	2,12
	ES	0,4	0,8	173,21	< LD	1,3	1,22	-1,43	2,30
	L	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	RI	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	CIS1*	0,2	0,5	233,77	< LD	1,3	2,92	-0,10	0,52
	CIS2**	0,3	0,6	198,64	< LD	1,3	1,99	-0,15	0,70

N: 3 corresponden a los datos de las tres fechas en cada sitio de muestreo

*N:12 corresponde a los datos de todos los sitios en todas las fechas de muestreo

**N: 9 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa (excluye al Río Itaya) en todas las fechas de muestreo.

Valores inferiores al LD se tomaron como cero para efectos de cálculo.

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

CIS: Complejo Industrial Shushufindi

ANEXO VII

MATRICES DE CORRELACIÓN ENTRE PARÁMETROS DETERMINADOS EN EL AGUA

Mediante la opción “Multiple variable analysis” del programa Statgraphics se determinó el coeficiente de correlación lineal de Pearson (r) para las características medida “*in situ*” y los elementos Cr, Fe Zn y Hg pues estos presentan valores sobre el LD en todos los sitios y fechas de muestreo.

El coeficiente de correlación de Pearson toma valores entre -1 and +1 y mide la fuerza de la relación lineal entre las variables; también se reporta el valor-p que es una medida de la significancia estadística de las correlaciones. Un valor-p menor a 0,05 indica una correlación estadísticamente significativa a un nivel de confianza mayor al 95 %. Las matrices de correlación se muestran en las Tablas AVII.1, AVII.2, AVII.3 y AVII.4.

Tabla AVII.1. Matriz de correlación entre las concentración de metales pesados en las muestras de agua correspondientes a la Estación Norte

PARÁMETRO		Cr	Fe	Zn	T	pH	ORP	CE	PP
Cr	r	1,000	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--	--	--
Fe	r	-0,680	1,000	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,524	0,000	--	--	--	--	--	--
Zn	r	0,956	-0,435	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,190	0,714	0,000	--	--	--	--	--
T	r	-0,99	0,784	-0,900	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,097	0,427	0,287	0,000	--	--	--	--
pH	r	-0,713	0,999	-0,476	0,811	1,000	--	--	--
	valor-p	0,495	0,029	0,684	0,397	0,000	--	--	--
ORP	r	0,428	-0,954	0,144	-0,561	-0,939	1,000	--	--
	valor-p	0,718	0,194	0,908	0,621	0,224	0,000	--	--
CE	r	0,917	-0,331	0,994	-0,846	-0,375	0,033	1,000	--
	valor-p	0,261	0,785	0,071	0,358	0,756	0,979	0,000	--
PP	r	-0,975	0,826	-0,867	0,997	0,851	-0,619	-0,806	1,000
	valor-p	0,143	0,381	0,333	0,046	0,352	0,575	0,404	0,000

N: 3; T: Temperatura; pH: Potencial hidrógeno; ORP: Potencial redox

CE: Conductividad eléctrica; PR: Precipitación; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AVII.2. Matriz de correlación entre la concentración de metales pesados en las muestras de agua correspondientes a la Estación Sur

PARÁMETRO		Cr	Fe	Zn	T	pH	ORP	CE	PP
Cr	r	1,000	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--	--	--
Fe	r	-0,383	1,000	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,750	0,000	--	--	--	--	--	--
Zn	r	-0,020	0,931	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,987	0,237	0,000	--	--	--	--	--
T	r	-0,945	0,059	-0,308	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,212	0,962	0,800	0,000	--	--	--	--
pH	r	-0,928	0,011	-0,353	0,999	1,000	--	--	--
	valor-p	0,243	0,993	0,770	0,030	0,000	--	--	--
ORP	r	-0,901	0,745	0,451	0,710	0,676	1,000	--	--
	valor-p	0,285	0,465	0,702	0,497	0,528	0,000	--	--
CE	r	0,770	-0,884	-0,654	-0,518	-0,477	-0,970	1,000	--
	valor-p	0,441	0,309	0,546	0,653	0,684	0,156	0,000	--
PP	r	-0,233	0,988	0,977	-0,098	-0,145	0,631	-0,800	1,000
	valor-p	0,850	0,100	0,137	0,937	0,907	0,565	0,409	0,000

N: 3; T: Temperatura; pH: Potencial hidrógeno; ORP: Potencial redox;
CE: Conductividad eléctrica; PR: Precipitación; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AVII.3. Matriz de correlación entre la concentración de metales pesados en las muestras de agua correspondientes a la Laguna de Petroindustrial

PARÁMETRO		Cr	Fe	Zn	T	pH	ORP	CE	PP
Cr	r	1,000	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--	--	--
Fe	r	-0,920	1,000	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,256	0,000	--	--	--	--	--	--
Zn	r	0,524	-0,816	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,649	0,393	0,000	--	--	--	--	--
T	r	-0,399	0,726	-0,990	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,739	0,482	0,090	0,000	--	--	--	--
pH	r	-0,869	0,605	-0,033	-0,108	1,000	--	--	--
	valor-p	0,330	0,586	0,979	0,931	0,000	--	--	--
ORP	r	1,000	-0,917	0,518	-0,392	-0,872	1,000	--	--
	valor-p	0,004	0,261	0,654	0,743	0,325	0,000	--	--
CE	r	0,461	-0,076	-0,515	0,630	-0,840	0,467	1,000	--
	valor-p	0,695	0,952	0,656	0,566	0,365	0,691	0,000	--
PP	r	-0,508	0,130	0,467	-0,587	0,868	-0,515	-0,999	1,000
	valor-p	0,660	0,917	0,690	0,601	0,331	0,656	0,035	0,000

N: 3; T: Temperatura; pH: Potencial hidrógeno; ORP: Potencial redox;
CE: Conductividad eléctrica; PR: Precipitación; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AVII.4. Matriz de correlación entre la concentración de metales pesados en las muestras de agua correspondientes al Rio Itaya

PARÁMETRO		Cr	Fe	Zn	T	pH	ORP	CE	PP
Cr	r	1,000	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--	--	--
Fe	r	-0,712	1,000	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,495	0,000	--	--	--	--	--	--
Zn	r	0,935	-0,915	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,231	0,264	0,000	--	--	--	--	--
T	r	-0,372	-0,387	-0,017	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,757	0,747	0,989	0,000	--	--	--	--
pH	r	-0,992	0,618	-0,882	0,811	1,000	--	--	--
	valor-p	0,080	0,576	0,312	0,397	0,000	--	--	--
ORP	r	0,150	-0,801	0,492	0,486	-0,024	1,000	--	--
	valor-p	0,904	0,409	0,673	0,677	0,985	0,000	--	--
CE	r	0,170	-0,813	0,509	0,862	-0,045	0,999	1,000	--
	valor-p	0,891	0,396	0,660	0,338	0,972	0,013	0,000	--
PP	r	-0,272	0,869	-0,597	0,852	0,149	-0,992	-0,994	1,000
	valor-p	0,824	0,329	0,593	0,351	0,905	0,080	0,067	0,000

N: 3; T: Temperatura; pH: Potencial hidrógeno; ORP: Potencial redox;

CE: Conductividad eléctrica; PR: Precipitación; r: Coeficiente de correlación lineal

Los resultados de los pares de variables que muestran un coeficiente de correlación más cercano a uno y un valor-p menor a 0,05 se reportan en la Tabla 3.23.

ANEXO VIII

CÁLCULO DEL ÍNDICE DE CALIDAD DEL AGUA

El procedimiento aplicado a continuación, para determinar el índice de calidad del agua fue desarrollado por The Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) en el año 2001, y constituye una herramienta útil en la categorización de la calidad del agua (Khan et al., 2005, p. 1; Panduranga y Hosmani, 2006, p. 1). La determinación del WQI requiere el uso de una guía específica para el sitio de análisis, en el presente caso se usó el TULAS.

La obtención del WQI se basa en la medida de tres parámetros: alcance, frecuencia y amplitud, que se combinan para producir un valor entre 0 y 100 (Khan et al., 2005, p. 2; Panduranga y Hosmani, 2006, p. 6).

El WQI se define como:

$$WQI = 100 - \frac{\sqrt{F1^2 + F2^2 + F3^2}}{1,732} \quad [AVIII.1]$$

Donde:

F1 es el alcance y representa el porcentaje de variables que presentan algún valor divergente del valor guía:

$$F1 = 100 * \frac{\text{número de variables fallidas}}{\text{número total de variables}} \quad [AVIII.2]$$

F2 es la frecuencia y representa el porcentaje de ensayos individuales que no cumplen con el valor guía:

$$F2 = 100 * \frac{\text{número de ensayos fallidas}}{\text{número total de ensayos}} \quad [AVIII.3]$$

F3 es la amplitud, representa la cantidad de desviaciones del valor norma y se define mediante la siguiente ecuación:

$$F3 = \frac{nse}{0,01nse+0,01} \quad [AVIII.4]$$

Donde:

$$nse = \frac{\sum_{i=1}^n excursion i}{\text{numero total de ensayos}} \quad [AVIII.5]$$

y

$$excursion\ i = \frac{valor\ del\ ensayo\ fallido\ i}{valor\ norma} - 1 \quad [AVIII.6]$$

El valor del WQI se usa para categorizar el cuerpo acuoso como excelente, bueno, regular o pobre; de acuerdo al esquema presentado en la Tabla AVIII.1

Tabla AVIII.1. Categorización de la calidad del agua*

CATEGORÍA	VALOR DE WQI	DESCRIPCIÓN
EXCELENTE	95-100	La calidad del agua está intacta, hay una virtual ausencia de amenaza o daño; las condiciones están muy cercanas a las naturales u originales; estos valores de WQI se obtienen si todas las medidas se encuentran dentro de los objetivos casi todo el tiempo.
BUENA	80-94	La calidad del agua está intacta, hay un muy pequeño grado de amenaza o daño; las condiciones rara vez difieren de los niveles naturales o deseables.
REGULAR	65-79	La calidad del agua esta usualmente protegida, pero existe daño o amenaza ocasionalmente; las condiciones algunas veces difieren de los niveles naturales o deseables.
MARGINAL	45-64	La calidad del agua está deteriorada o amenazada; frecuentemente hay daño o amenaza a la calidad del agua; las condiciones con frecuencia se apartan de los niveles naturales o deseados.
POBRE	0-44	Hay amenaza o daño permanente sobre la calidad del agua; las condiciones casi siempre se apartan de los niveles naturales o deseables.

*(Khan, et al., 2005, p. 2)

Ejemplo de cálculo del Índice de Calidad del Agua (WQI)

En la Tabla 3.5 para la Estación Norte se presentan cuatro parámetros fisicoquímicos; se descarta el ORP por no estar normado por el TULAS; en la Tabla 3.25 se reportan 10 metales analizados; del total de estas dos tablas se tienen 13 parámetros analizados en el agua y normados por el TULAS. Se tienen

3 fechas de muestreo que al multiplicar por las 13 variables resultan 39 ensayos totales. El número de variables fallidas, constituyen aquellos elementos que muestran al menos un valor fuera de norma; de la Tabla 3.25 se puede ver que en la Estación Norte hay 3 elementos (Fe, V y Hg) presentan valores superiores al límite normado (celdas en rojo), entonces el número de variables fallidas es 3.

El número de ensayos fallidos constituyen todos los valores fuera de norma (número total de celdas en rojo); para la estación norte se tienen 5 ensayos fallidos.

Esto genera los siguientes datos:

Variables totales=13

Ensayos totales= 39

Variables fallidas= 3

Ensayos fallidos= 5

Al aplicar la ecuación AVIII.2 se obtiene F1:

$$F1 = 100 * \frac{3}{13} = 23,1$$

Al aplicar la ecuación AVIII.3 se obtiene F2:

$$F2 = 100 * \frac{5}{39} = 12,8$$

Para obtener F3:

Se aplica primero la ecuación AVIII.6 a cada uno de los 5 ensayos fallidos

$$excursion\ 1 = \frac{0,819}{0,3} - 1 = 1,73$$

$$excursion\ 2 = \frac{0,829}{0,3} - 1 = 1,76$$

$$excursion\ 3 = \frac{1,429}{0,3} - 1 = 3,76$$

$$excursion\ 4 = \frac{0,9}{0,1} - 1 = 8,0$$

$$excursion\ 5 = \frac{1,2}{0,2} - 1 = 5,0$$

Luego la ecuación AVIII.5

$$nse = \frac{1,73 + 1,76 + 3,76 + 8,0 + 5,0}{39} = 0,52$$

Y F3 resulta de la ecuación AVIII.4

$$F3 = \frac{0,52}{(0,01 * 0,52) + 0,01} = 34,2$$

De F1, F2 y F3 se obtiene el WQI al aplicar la ecuación AVIII.1

$$WQI = 100 - \frac{\sqrt{23,1^2 + 12,8^2 + 34,2^2}}{1,732} = 75,1$$

Al comparar este valor con la Tabla AVIII.8, se obtiene que el agua de la estación norte se caracteriza como "regular".

ANEXO IX

DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD EN LAS MUESTRAS DE SEDIMENTOS

Para poder reportar los datos en base seca, fue necesario determinar la humedad restante de las muestras de sedimentos luego del secado ambiental, el proceso se describe en el numeral 2.4.1.3 y el ejemplo de cálculo se expone a continuación:

Para determinar la humedad del sedimento obtenido en la Estación Norte durante el primer muestreo (mayo) se pesó la caja petri, vacía y tarada, se obtuvo un peso de 96,7161 g (P_0), se añadió aproximadamente dos gramos de muestra y se registró el nuevo peso (P_1), por diferencia de pesos se obtuvo el peso de sustancia húmeda (P_2). Luego del proceso de secado (1 hora a 130 °C) se obtuvo el peso P_3 ; finalmente por diferencia de pesos se obtuvieron los pesos de la sustancia seca (P_4). Mediante la siguiente ecuación extraída del instructivo I5.6-16-01 perteneciente al DECAB-EPN (2007) se obtuvo el porcentaje de humedad:

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{P_2 - P_4}{P_2} * 100 \quad [\text{AIX.1}]$$

Donde:

$$P_2 = P_1 - P_0 \quad [\text{AIX.2}]$$

$$P_4 = P_3 - P_0 \quad [\text{AIX.3}]$$

Al aplicar a los datos anteriores las ecuaciones AIX.1, AIX.2 y AIX.3, respectivamente, se tiene:

$$P_2 = 98,7161 - 96,7161 = 1,9756 \text{ g}$$

$$P_4 = 98,6204 - 96,7161 = 1,9043 \text{ g}$$

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{1,9756 - 1,9043}{1,9756} * 100 = 3,61 \%$$

Los resultados para todos los meses y sitios de muestreo se reportan en la Tabla AIX.1.

Tabla AIX.1. Determinación del porcentaje de humedad en sedimentos

Código Muestra	Mes	P₀	P₁	P₂	P₃	P₄	Humedad fracción	Humedad %
EN	Mayo	96,7161	98,6917	1,9756	98,6204	1,9043	0,0361	3,61
	Julio	88,6413	90,6444	2,0031	90,5964	1,9551	0,0240	2,40
	Octubre	94,2667	96,4193	2,1526	96,3923	2,1256	0,0125	1,25
ES	Mayo	89,8276	91,8323	2,0047	91,7394	1,9118	0,0463	4,63
	Julio	90,5409	92,5281	1,9872	92,4479	1,9070	0,0404	4,04
	Octubre	99,4582	101,4312	1,9730	101,3944	1,9362	0,0187	1,87
EL	Mayo	89,8800	91,8337	1,9537	91,7509	1,8709	0,0424	4,24
	Julio	95,9771	97,9639	1,9868	97,8771	1,9000	0,0437	4,37
	Octubre	75,8562	77,8650	2,0088	77,8321	1,9759	0,0164	1,64
PB	Mayo	92,9796	94,9873	2,0077	94,8775	1,8979	0,0547	5,47
	Julio	86,3953	88,3909	1,9956	88,3065	1,9112	0,0423	4,23
	Octubre	96,1894	98,1996	2,0102	98,1797	1,9903	0,0099	0,99
MN	Octubre	95,7042	97,7324	2,0282	97,7109	2,0067	0,0106	1,06

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

MN: Montaña

P₀= Peso caja petri.

P₁= Peso caja petri + peso muestra húmeda

P₂= Peso muestra húmeda

P₃= Peso caja petri + peso muestra seca

P₄= Peso muestra seca

ANEXO X

DETERMINACIÓN DEL TIEMPO ÓPTIMO DE DIGESTIÓN DE SEDIMENTOS

Para determinar el tiempo óptimo de digestión de sedimentos se utilizó la muestra correspondiente a la Estación Sur del primer muestreo.

Para la digestión *ácida*, se tomaron cinco digestores de teflón limpios y secos, se pesaron $0,25 \pm 0,0001$ gramos de muestra de sedimento y se añadieron 3 mL de ácido nítrico (*Fisher*) grado "trace metals en cada uno. Se cerraron los digestores y se sometieron al programa de calentamiento en el horno microondas, cada teflón se calentó durante un tiempo diferente en minutos repartidos en ciclos de 30 segundos.

Una vez terminado el programa de calentamiento, todos los digestores se enfriaron sumergiéndolos en agua fría durante 60 minutos. Transcurrido el tiempo de enfriamiento, cada digestor se abrió y el contenido se trasvasó a un matraz de 25 mL tipo A, se aforó con agua deionizada y se dejó decantar durante 20 minutos.

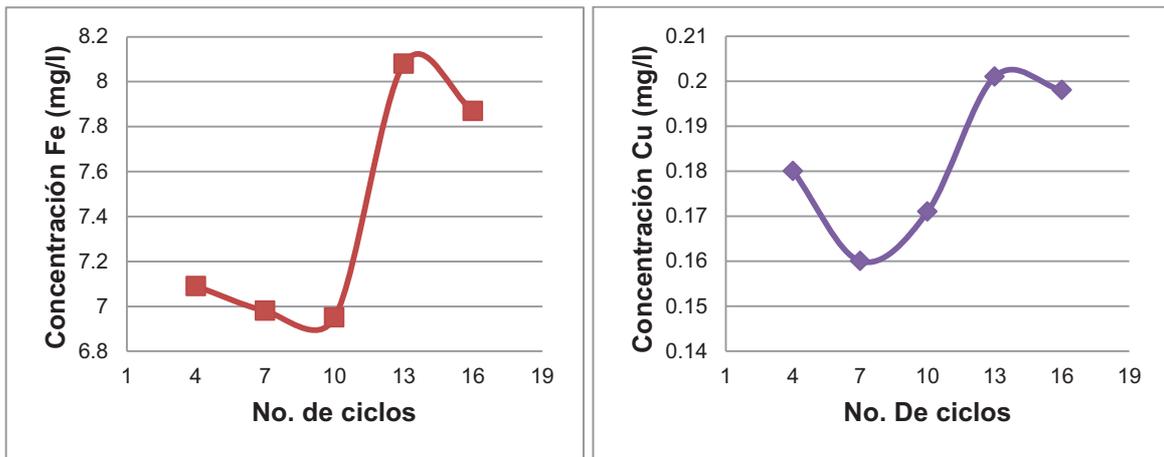
Finalmente las muestras se filtraron en filtros Millipore de PVDF (polifluoruro de vinilideno) de 0,45 micrómetros y 13 mm de diámetro, el filtrado se colectó en frascos de polietileno de 30 mL previamente lavados y etiquetados.

Las soluciones ácidas obtenidas de la digestión de las muestras de sedimentos se enviaron al Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional donde fueron analizados mediante espectroscopía de absorción atómica para determinar la concentración de hierro y cobre. Los resultados se muestran en la Tabla AX.1. Con estos resultados se generaron los gráficos reportado en la Figura AX.1.

Tabla AX.1. Determinación del tiempo óptimo de digestión de sedimentos

No. ciclos	Fe * (mg/L)	Cu (mg/L)
4	7,09	0,18
7	6,98	0,16
10	6,95	0,171
13	8,08	0,201
16	7,87	0,198

* Dilución 1/20

**Figura AX.1.** Determinación del tiempo óptimo de digestión de sedimentos

De los gráficos indicados en la figura AV.1 se puede ver que la mayor recuperación se tiene a los 13 ciclos (6,5 minutos). Este es el tiempo que se empleó en el proceso de digestión de sedimentos.

ANEXO XI

LECTURAS OBTENIDAS EN EL EQUIPO DE ABSORCIÓN
ATÓMICA

De los resultados de las determinaciones analíticas, realizadas según lo indicado en 2.4.3. se obtuvieron los datos de concentración de metales pesados; estos datos se presentan en las Tablas AXI.1, AXI.2 y AXI.3 para el primero, segundo y tercer muestreo, respectivamente.

Tabla AXI.1. Resultado de la determinación de metales en sedimentos del muestreo I*

código muestra	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/l)
EN	1,7	0,026	0,117	0,277	6,08**	0,241	0,9	0,18	0,898	< 0,1
ES	1,3	0,022	0,139	0,311	6,18**	0,198	1,1	0,12	0,585	< 0,1
L	0,1	0,023	0,134	0,483	9,67**	0,282	2,0	0,25	0,652	< 0,1
RI	1,8	0,024	0,199	0,268	7,06**	0,270	0,7	0,14	0,751	< 0,1
RI'	1,6	0,026	0,199	0,271	7,22**	0,274	1,1	0,15	0,738	< 0,1
BR	< 0,1	0,008	< 0,001	0,026	0,057	0,013	< 0,1	< 0,01	0,131	< 0,1

* 06 al 07 de mayo

** Dilución 1/50

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

BR: Blanco de reactivo

Tabla AXI.2. Resultado de la determinación de metales en sedimentos del muestreo II*

código muestra	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
EN	1,2	0,026	0,096	0,322	6,57**	0,204	1,2	0,16	0,895	< 0,1
ES	1,6	0,022	0,215	0,417	5,91**	0,297	2,2	0,15	0,861	< 0,1
ES'	1,5	0,024	0,218	0,425	6,26**	0,299	2,1	0,12	0,883	< 0,1
L	0,1	0,023	0,147	0,503	10,06**	0,299	2,2	0,24	0,713	< 0,1
RI	1,7	0,028	0,198	0,272	6,79**	0,284	1,1	0,14	0,791	< 0,1
BR	< 0,1	0,009	< 0,001	0,025	0,110	0,015	< 0,1	< 0,01	0,233	< 0,1

* 22 al 23 de julio

** Dilución 1/50

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

BR: Blanco de reactivo

Tabla AXI.3. Resultado de la determinación de metales en sedimentos del muestreo III*

código muestra	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
EN	1,1	0,021	0,104	0,292	8,31**	0,167	1,5	0,13	0,766	< 0,1
ES	2,9	0,022	0,224	0,269	9,25**	0,175	1,6	0,11	0,757	< 0,1
L	0,1	0,023	0,136	0,481	9,96**	0,193	2,3	0,20	0,638	< 0,1
L'	0,1	0,021	0,146	0,478	10,05**	0,184	2,4	0,21	0,695	< 0,1
RI	0,9	0,022	0,231	0,238	6,55**	0,189	1,4	0,17	0,674	< 0,1
BR	< 0,1	0,007	< 0,001	0,022	0,125	0,011	< 0,1	< 0,01	0,145	< 0,1

*28 de octubre

** Dilución 1/50

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Río Itaya

MN: Montaña

BR: Blanco de reactivo

ANEXO XII

EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN (W/W) DE METALES PESADOS EN LAS MUESTRAS DE SEDIMENTOS

Para determinar la concentración se utilizó una hoja de cálculo de Excel: A partir de los datos de concentración de las Tablas AXI.1, AXI.2 y AXI.3 y de los pesos totales de muestra empleada en la digestión que se indican en la Tabla 3.31 se obtuvieron las concentraciones en base húmeda. Mediante un proceso similar y con la correspondiente humedad reportada en la Tabla 3.30 se determinaron las concentraciones en base seca. Estos resultados se muestran en Tabla 3.32 a 3.34 y el ejemplo de cálculo se muestra a continuación:

Para determinar la concentración en base húmeda y base seca, se emplearon las ecuaciones AXI.1 y AXI.2, respectivamente.

$$C_{bh} = \frac{(C_{Mi} - C_{MB}) * V_{dig}}{P_t} \quad [AXII.1]$$

$$C_{bs} = \frac{(C_{Mi} - C_{MB}) * V_{dig}}{P_t * (1-h)} \quad [AXII.2]$$

Donde:

C_{bh} = Concentración en base húmeda

C_{bs} = Concentración en base seca

C_{Mi} = Resultado de la determinación analítica del metal en la muestra

C_{MB} = Resultado de la determinación analítica del metal en el blanco de reactivo

V_{dig} = 50 mL, corresponde al volumen de la muestra obtenido de la digestión ácida

P_t = Peso total, tomado de la Tabla 3.31.

h = humedad expresado como fracción, tomado de la Tabla 3.30.

Al aplicar la ecuación AXII.1. a los datos correspondientes al níquel en el Rio Itaya durante primer muestreo se tiene la concentración en base húmeda de las muestras paralelas:

$$C_{bhB} = \frac{(0,270 - 0,013) * 50}{0,5030} = 25,547 \text{ mg/kg}$$

$$C_{bhB'} = \frac{(0,274 - 0,013) * 50}{0,5016} = 26,017 \text{ mg/kg}$$

Al promediar estos valores se tiene lo siguiente:

$$C_{bhNi} = \frac{(25,547 + 26,0170)}{2} = 25,78 \text{ mg/kg}$$

Este dato se encuentra reportado en la Tabla 3.32.

Al aplicar la ecuación AXII.2. a los datos correspondientes al níquel en el Rio Itaya durante primer muestreo se tiene la concentración en base seca de las muestras paralelas:

$$C_{bsRI} = \frac{(0,270 - 0,013) * 50}{0,5030 * (1 - 0,0547)} = 27,025 \text{ mg/kg}$$

$$C_{bsRI'} = \frac{(0,274 - 0,013) * 50}{0,5016 * (1 - 0,0547)} = 27,522 \text{ mg/kg}$$

Al promediar estos valores resulta:

$$C_{bhNi} = \frac{(27,025 + 27,522)}{2} = 27,27 \text{ mg/kg}$$

Este dato se encuentra reportado en la Tabla 3.32.

Para el caso del hierro, en los datos que presentan dilución de 1 a 50, al calcular la concentración mediante las ecuaciones AXII.1. y AXII.2. se multiplicó el resultado de la determinación analítica por 50 y se procedió de la misma manera indicada en el ejemplo de cálculo para el Ni.

ANEXO XIII

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LAS MUESTRAS DE SEDIMENTOS

Mediante el programa Statgraphics, con la aplicación "Multiple-Sample Comparison" se realizó la obtención de estadísticos, el ANOVA y la prueba de rangos múltiples de Duncan para los datos de la concentración de Ba, Cd, Cr Cu, Fe, Ni, V, Pb y Zn. El Hg no presentó valores superiores al límite de detección.

En las Tablas 3.39, 3.40 y 3.42 se reportan los resultados de la prueba de Duncan y del ANOVA. Los resultados y el ejemplo de cálculo para la determinación de parámetros estadísticos se explican a continuación.

Ejemplo de cálculo de la determinación de los parámetros estadísticos de la concentración de metales pesados en las muestras de sedimentos

En el Anexo III. se describieron las formulas que usa la aplicación "Multiple-Sample Comparison" del programa Statgraphics. A continuación se indica la aplicación de estas a las muestras de agua correspondientes a la Estación Norte para el Ba.

A partir de los valores: 176,01 mg/kg; 122,48 mg/kg y 111,26 mg/kg correspondientes a mayo, julio y octubre y con la ecuación AIII.1 se obtiene el valor medio de la concentración de bario.

$$X_{media} = \frac{176,01 + 122,48 + 111,26}{3} = 136,58 \text{ mg/kg}$$

Con la ecuación AIII.2 se obtiene:

$$S = \sqrt{\frac{(176,01 - 136,58)^2 + (122,48 - 136,58)^2 + (111,26 - 136,58)^2}{(3 - 1)}} = 34,60 \text{ mg/kg}$$

Con los resultados de la media y la desviación estándar, al aplicar la ecuación AIII.3 se obtiene el coeficiente de variación, este parámetro es una medida de dispersión, mide la magnitud de la desviación estándar como porcentaje de la media:

$$CV = \frac{34,60 * 100}{136,58} = 25,33 \%$$

La aplicación de la ecuación AIII.4. da el valor del sesgo estándar que es una medida de forma; valores fuera de -2 a 2 indican un comportamiento diferente de la distribución normal.

$$Z_1 = \frac{3 [(176,01 - 136,58)^3 + (122,48 - 136,58)^3 + (111,26 - 136,58)^3]}{(3 - 1)(3 - 2)34,60^3} * \sqrt{3/6} = 1,08$$

Finalmente, para la obtención del intervalo de confianza de medias se aplica la ecuación AIII.5.

$$IC = 136,58 \pm 4,3 \frac{34,60}{\sqrt{3}} = 136,58 \pm 85,95$$

Estos resultados se reportan en las Tablas AXIII.1, AXIII.2 y AXIII.3, donde se incluyen las medidas de tendencia central, variación y forma; es particularmente importante el valor del sesgo estándar, ya que valores fuera del rango de -2 a 2 indican un comportamiento diferente de la distribución normal. La media junto a la desviación estándar se reportan también en las Tablas 3.38 y 3.41.

De los resultados de la Tabla AXIII.1 para el área de estudio CIS1, el sesgo estándar indica que los nueve metales que se reportan tienen un comportamiento de una distribución normal pues el valor se encuentra dentro del rango de -2 a 2; de acuerdo al CV el Ba presenta la mayor dispersión con un CV de 94,80 % en el mes de octubre.

Tabla AXIII.1. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en sedimentos respecto a los meses de muestreo (CIS1*)

METAL	Mes	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
								Inferior	Superior
Ba (mg/kg)	M	125,23	79,09	63,16	10,38	179,00	-1,35	-0,62	251,08
	J	117,69	75,08	63,79	10,43	177,08	-1,21	-1,78	237,15
	O	126,42	119,84	94,80	10,15	293,87	0,97	-64,28	317,11
Cd (mg/kg)	M	1,67	0,19	11,44	1,46	1,864	-0,07	1,36	1,97
	J	1,66	0,25	15,20	1,45	1,98	0,61	1,26	2,06
	O	1,49	0,05	3,39	1,42	1,52	-1,54	1,41	1,57
Cr (mg/kg)	M	15,37	3,86	25,13	12,11	20,96	1,29	9,22	21,51
	J	17,05	5,70	33,43	9,80	22,46	-0,54	7,98	26,13
	O	17,68	6,28	35,52	10,52	23,20	-0,24	7,69	27,67
Cu (mg/kg)	M	32,19	10,32	32,05	25,64	47,42	1,48	15,77	48,61
	J	36,75	10,86	29,55	25,73	49,87	0,31	19,47	54,03
	O	30,11	11,11	36,90	21,69	46,41	1,42	12,43	47,79
Fe (mg/kg)	M	37 857,0	8 645,05	22,84	31 469,4	50 162,8	1,20	24 100,8	51 613,2
	J	38 221,8	9 625,83	25,18	31 545,5	52 471,0	1,51	22 904,9	53 538,7
	O	43 120,3	7 706,79	17,87	32 874,2	50 738,6	-0,69	30 857,1	55 383,6
Ni (mg/kg)	M	24,52	3,97	16,19	19,29	27,91	-0,73	18,20	30,84
	J	26,57	4,91	18,46	19,29	29,63	-1,54	18,77	34,38
	O	17,07	1,06	6,23	15,78	18,01	-0,41	15,38	18,76
V (mg/kg)	M	127,55	54,21	42,50	93,18	207,52	1,48	41,29	213,80
	J	172,40	62,34	36,16	114,58	229,55	-0,00	73,20	271,61
	O	173,21	44,35	25,60	140,58	238,41	1,44	102,64	243,78
Pb (mg/kg)	M	18,09	5,80	32,08	12,51	25,94	0,80	8,86	27,32
	J	17,49	5,13	29,34	14,00	25,04	1,46	9,32	25,65
	O	15,54	4,28	27,55	11,15	20,80	0,35	8,73	22,35
Zn (mg/kg)	M	61,35	13,98	22,79	47,33	79,41	0,55	39,10	83,60
	J	60,51	8,11	13,41	50,08	67,57	-0,62	47,60	73,42
	O	57,71	5,44	9,42	52,91	62,81	0,01	49,06	66,37

*N: 4 corresponde a los datos de todos los sitios en cada fecha de muestreo.

Valores inferiores al LD se tomaron como cero para efectos de cálculo.

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

M: Mayo

J: Julio

O: Octubre

De los datos de la Tabla AXIII.2 con relación a los meses de muestreo en el área de influencia directa CIS2 y según el sesgo estándar los metales tienen un

comportamiento de una distribución normal con un sesgo dentro de -2 a 2; de acuerdo al CV el Ba presentan la mayor dispersión con un valor de 103,88 %.

Tabla AXIII.2. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en sedimentos respecto a los meses de muestreo (CIS2*)

METAL	Mes	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
								Inferior	Superior
Ba (mg/kg)	M	107,31	86,35	80,47	10,38	176,01	-0,93	-107,19	321,804
	J	97,89	78,12	79,81	10,43	160,76	-0,90	-96,18	291,96
	O	138,43	143,80	103,88	10,15	293,87	0,58	-218,79	495,64
Cd (mg/kg)	M	1,63	0,21	12,98	1,46	1,86	0,95	1,10	2,15
	J	1,55	0,16	10,38	1,45	1,74	1,22	1,15	1,95
	O	1,49	0,06	4,080	1,42	1,52	-1,22	1,34	1,64
Cr (mg/kg)	M	13,50	1,24	9,17	12,11	14,49	-0,92	10,43	16,58
	J	15,86	6,34	40,00	9,80	22,46	0,26	0,10	31,63
	O	15,84	6,23	39,35	10,52	22,70	0,74	0,36	31,33
Cu (mg/kg)	M	34,37	11,45	33,31	25,99	47,42	1,08	5,93	62,82
	J	40,42	9,80	24,24	30,31	49,87	-0,21	16,08	64,76
	O	32,92	11,74	35,68	25,03	46,41	1,17	3,74	62,09
Fe (mg/kg)	M	37 947,0	10 585,7	27,90	31 469,4	50 162,8	1,22	11 650,7	64 243,3
	J	39 178,1	11 554,1	29,49	31 545,5	52 471,0	1,18	10 476,1	67 880,2
	O	46 535,7	4 370,6	9,39	42 014,7	50 738,6	-0,23	35 678,5	57 393,0
Ni (mg/kg)	M	23,60	4,31	18,27	19,29	27,912	0,00	12,89	34,31
	J	26,09	5,89	22,58	19,29	29,63	-1,22	11,46	40,73
	O	16,80	1,13	6,70	15,78	18,01	0,50	14,01	19,60
V (mg/kg)	M	138,46	60,77	43,89	93,18	207,52	1,05	-12,49	289,41
	J	191,67	60,01	31,31	122,48	229,55	-1,21	42,59	340,75
	O	184,09	47,33	25,71	151,72	238,41	1,16	66,51	301,67
Pb (mg/kg)	M	19,03	6,73	35,33	12,51	25,94	0,19	2,33	35,73
	J	18,46	5,82	31,53	14,00	25,04	1,01	4,00	32,91
	O	15,03	5,09	33,88	11,15	20,80	1,02	2,38	27,68
Zn (mg/kg)	M	60,27	16,92	28,07	47,33	79,41	1,01	18,24	102,29
	J	61,31	9,74	15,89	50,08	67,57	-1,20	37,10	85,52
	O	59,25	5,50	9,29	52,91	62,81	-1,20	45,57	72,92

*N: 3 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa (excluye al Rio Itaya).

Valores inferiores al LD se tomaron como cero para efectos de cálculo.

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

M: Mayo

J: Julio

O: Octubre

En la Tabla AXIII.3 se presentan los resultados de los estadísticos para la concentración de metales pesados con relación a los sitios muestreo, según estos resultados se ve que el Ba presenta el mayor CV (43,25 % en la ES y 82,35 % en CIS2) y por tanto la mayor dispersión; según el sesgo estándar en todos los sitios de muestreo todos los elementos tienen un comportamiento de una distribución normal pues el valor se encuentra dentro del rango de -2 a 2.

Tabla AXIII.3. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en sedimentos respecto a los sitios de muestreo

METAL	SITIO	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
								Inferior	Superior
Ba (mg/kg)	EN	136,58	34,60	25,33	111,26	176,01	1,08	50,63	222,54
	ES	196,72	85,07	43,25	135,53	293,87	1,10	-14,62	408,06
	L	10,32	0,15	1,45	10,15	10,43	-1,07	9,95	10,69
	RI	148,82	50,62	34,01	90,38	179,0	-1,22	23,07	274,57
	CIS1*	123,11	84,71	68,81	10,15	293,87	0,30	69,29	176,94
	CIS2**	114,54	94,32	82,35	10,15	293,87	0,64	42,04	187,04
Cd (mg/kg)	EN	1,67	0,23	13,80	1,42	1,86	-0,81	1,10	2,25
	ES	1,48	0,04	2,52	1,45	1,52	1,16	1,39	1,57
	L	1,51	0,05	3,18	1,46	1,56	-0,57	1,39	1,63
	RI	1,76	0,24	13,54	1,51	1,98	-0,42	1,17	2,35
	CIS1*	1,61	0,19	11,66	1,42	1,98	1,40	1,61	0,05
	CIS2**	1,55	0,15	9,60	1,42	1,86	1,80	1,44	1,67
Cr (mg/kg)	EN	10,81	1,19	10,96	9,80	12,11	0,74	7,866	13,76
	ES	19,88	4,67	23,49	14,49	22,70	-1,22	8,281	31,48
	L	14,52	0,74	5,10	13,90	15,34	0,84	12,68	16,35
	RI	21,59	1,40	6,48	20,63	23,20	1,15	18,12	25,07
	CIS1*	16,70	4,97	29,78	9,80	23,20	0,14	13,54	19,86
	CIS2**	15,07	4,64	30,80	9,80	22,70	1,14	11,50	18,64
Cu (mg/kg)	EN	27,87	2,22	7,95	25,99	30,31	0,75	22,36	33,38
	ES	31,94	8,25	25,83	25,03	41,07	0,80	11,44	52,43
	L	47,90	1,78	3,72	46,41	49,87	0,80	43,48	52,32
	RI	24,35	2,31	9,47	21,69	25,73	-1,22	18,62	30,08
	CIS1*	33,02	10,16	30,78	21,70	49,87	1,08	26,56	39,47
	CIS2**	35,90	10,15	28,28	25,03	49,87	0,42	28,10	43,71
Fe (mg/kg)	EN	35 667,3	5 591,61	15,68	31 469,4	42 014,7	1,04	21 777,0	49 557,6
	ES	36 869,4	8 653,23	23,47	31 545,5	46 853,9	1,22	15 373,6	58 365,2
	L	51 124,1	1 201,41	2,35	50 162,8	52 471,0	0,92	48 139,7	54 108,6
	RI	35 271,4	2 357,53	6,68	32 874,2	37 587,1	-0,11	29 415,0	41 127,8
	CIS1*	39 733,1	8 254,33	20,77	31 469,4	52 471,0	0,74	34 488,5	44 977,6
	CIS2**	41 220,3	9 074,22	22,01	31 469,4	52 471,0	0,04	34 245,2	48 195,4
Ni (mg/kg)	EN	19,56	3,92	20,04	15,78	23,61	0,22	9,82	29,30
	ES	21,75	6,72	30,87	16,62	29,35	1,01	5,07	38,43
	L	25,18	6,27	24,91	18,01	29,63	-1,12	9,60	40,77
	RI	24,39	5,66	23,19	17,87	28,02	-1,20	10,34	38,44
	CIS1*	22,72	5,42	23,85	15,78	29,63	0,14	19,28	26,16
	CIS2**	22,17	5,57	25,11	15,78	29,63	0,49	17,89	26,44

Tabla AXIII.3. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en sedimentos respecto a los sitios de muestreo (**continuación...**)

METAL	SITIO	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
								Inferior	Superior
V (mg/kg)	EN	122,46	29,27	23,90	93,18	151,72	0,00	49,75	195,17
	ES	166,60	54,29	32,59	114,68	222,99	0,26	31,73	301,47
	L	225,16	15,90	7,06	207,52	238,4	-0,81	185,65	264,66
	RI	116,65	22,96	19,68	94,80	140,58	0,28	59,62	173,69
	CIS1*	157,72	53,80	34,11	93,18	238,41	0,57	123,54	191,90
	CIS2**	171,41	54,82	31,98	93,18	238,41	-0,13	129,27	213,54
Pb (mg/kg)	EN	16,04	2,76	23,90	13,15	18,64	-0,33	9,19	22,88
	ES	12,55	1,43	32,59	11,15	14,00	0,09	9,01	16,10
	L	23,93	2,75	7,06	20,80	25,94	-1,08	17,10	30,75
	RI	15,64	1,29	19,68	14,58	17,07	0,84	12,45	18,83
	CIS1*	17,04	4,76	27,93	11,15	25,94	1,24	14,02	20,06
	CIS2**	17,51	5,45	31,16	11,15	25,94	0,67	13,31	21,70
Zn (mg/kg)	EN	69,93	8,55	17,18	62,81	79,41	0,81	48,70	91,17
	ES	58,54	9,94	11,37	47,33	66,28	-0,98	33,85	83,23
	L	52,35	2,05	11,48	50,08	54,06	-0,80	47,27	57,43
	RI	58,62	5,76	8,22	53,12	64,60	0,27	44,32	72,91
	CIS1*	59,86	9,05	15,13	47,33	79,41	0,96	54,11	65,61
	CIS2**	60,27	10,18	16,89	47,33	79,41	0,70	52,45	68,10

N: 3 corresponden a los datos de las tres fechas en cada sitio de muestreo

*N: 12 corresponde a los datos de todos los sitios en todas las fechas de muestreo

**N: 9 corresponde a los datos de los tres sitios de influencia directa (excluye al Río Itaya) en todas las fechas de muestreo.

Valores inferiores al LD se tomaron como cero para efectos de cálculo.

DE: Desviación estándar CV: Coeficiente de variación EN: Estación Norte ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial RI: Río Itaya CIS: Complejo Industrial Shushufindi

ANEXO XIV

**MATRICES DE CORRELACIÓN ENTRE METALES PESADOS
DETERMINADOS EN SEDIMENTOS**

Mediante la opción “Multiple variable analysis” del programa Statgraphics se determinó el coeficiente de correlación lineal de Pearson para los nueve elementos que presentan valores sobre el LD en los sedimentos de todos los sitios en todas las fechas de muestreo. El coeficiente de correlación de Pearson toma valores entre -1 and +1 y mide la fuerza de la relación lineal entre las variables; también se reporta el valor-p que es una medida de la significancia estadística de las correlaciones. Un valor-p menor a 0,05 indica una correlación estadísticamente significativa a un nivel de confianza mayor al 95 %. Estos resultados se muestran en las Tablas AXIV.1, AXIV.2, AXIV.3 y AXIV.4.

Tabla AXIV.1. Matriz de correlación entre metales pesados en sedimentos de la Estación Norte

METAL		Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn
Ba	r	1,000	--	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--	--	--	--
Cd	r	0,825	1,000	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,383	0,000	--	--	--	--	--	--	--
Cr	r	0,891	0,478	1,000	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,300	0,683	0,000	--	--	--	--	--	--
Cu	r	-0,616	-0,063	-0,907	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,578	0,960	0,277	0,000	--	--	--	--	--
Fe	r	-0,765	-0,995	-0,388	-0,037	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,446	0,063	0,746	0,977	0,000	--	--	--	--
Ni	r	0,955	0,956	0,716	-0,354	-0,922	1,000	--	--	--
	valor-p	0,192	0,191	0,492	0,770	0,254	0,000	--	--	--
V	r	-0,936	-0,971	-0,674	0,299	0,943	-0,998	1,000	--	--
	valor-p	0,229	0,154	0,529	0,807	0,217	0,037	0,000	--	--
Pb	r	0,899	0,989	0,602	-0,209	-0,969	0,989	-0,996	1,000	--
	valor-p	0,288	0,094	0,589	0,866	0,158	0,096	0,059	0,000	--
Zn	r	0,993	0,886	0,830	-0,518	-0,836	0,983	-0,971	0,945	1,000
	valor-p	0,076	0,307	0,376	0,653	0,370	0,116	0,153	0,212	0,000

N: 3; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AXIV.2. Matriz de correlación entre metales pesados en sedimentos de la Estación Sur

METAL		Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn
Ba	r	1,000	--	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--	--	--	--
Cd	r	0,967	1,000	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,164	0,000	--	--	--	--	--	--	--
Cr	r	0,643	0,428	1,000	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,555	0,719	0,000	--	--	--	--	--	--
Cu	r	-0,615	-0,795	0,208	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,578	0,415	0,867	0,000	--	--	--	--	--
Fe	r	0,983	0,998	0,489	-0,751	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,119	0,044	0,674	0,459	0,000	--	--	--	--
Ni	r	-0,543	-0,739	0,293	0,996	-0,690	1,000	--	--	--
	valor-p	0,634	0,471	0,811	0,056	0,515	0,000	--	--	--
V	r	0,077	-0,179	0,813	0,739	-0,110	0,795	1,000	--	--
	valor-p	0,951	0,886	0,396	0,471	0,930	0,415	0,000	--	--
Pb	r	-0,766	-0,904	-0,001	0,978	-0,872	0,956	0,582	1,000	--
	valor-p	0,445	0,281	1,000	0,134	0,325	0,190	0,605	0,000	--
Zn	r	0,441	0,198	0,971	0,437	0,266	0,514	0,929	0,239	1,000
	valor-p	0,709	0,873	0,154	0,712	0,829	0,656	0,242	0,846	0,000

N: 3; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AXIV.3. Matriz de correlación entre metales pesados en sedimentos de la Laguna de Petroindustrial

METAL		Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn
Ba	r	1,000	--	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--	--	--	--
Cd	r	-0,220	1,000	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,858	0,000	--	--	--	--	--	--	--
Cr	r	0,305	-0,996	1,000	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,803	0,056	0,000	--	--	--	--	--	--
Cu	r	0,764	-0,798	0,847	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,446	0,412	0,356	0,000	--	--	--	--	--
Fe	r	0,335	-0,993	1,000	0,864	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,783	0,076	0,020	0,336	0,000	--	--	--	--
Ni	r	0,997	-0,296	0,378	0,812	0,407	1,000	--	--	--
	valor-p	0,050	0,809	0,753	0,397	0,733	0,000	--	--	--
V	r	-0,680	-0,566	0,491	-0,046	0,464	-0,620	1,000	--	--
	valor-p	0,524	0,617	0,673	0,971	0,693	0,574	0,000	--	--

Tabla AXIV.3. Matriz de correlación entre metales pesados en sedimentos de la Laguna de Petroindustrial (**continuación...**)

METAL		Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn
Pb	r	0,975	0,002	0,085	0,601	0,117	0,955	-0,826	1,000	--
	valor-p	0,143	0,999	0,945	0,589	0,925	0,192	0,381	0,000	--
Zn	r	-0,293	0,997	-1,000	-0,841	-0,999	-0,366	-0,502	-0,073	1,000
	valor-p	0,811	0,048	0,008	0,364	0,028	0,761	0,665	0,953	0,000

N: 3; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AXIV.4. Matriz de correlación entre metales pesados en sedimentos del Rio Itaya

METAL		Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	V	Pb	Zn
Ba	r	1,000	--	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--	--	--	--
Cd	r	0,910	1,000	--	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,272	0,000	--	--	--	--	--	--	--
Cr	r	-0,991	-0,958	1,000	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,087	0,185	0,000	--	--	--	--	--	--
Cu	r	0,999	0,925	-0,995	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,024	0,248	0,063	0,000	--	--	--	--	--
Fe	r	0,889	0,620	-0,819	0,871	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,302	0,574	0,389	0,326	0,000	--	--	--	--
Ni	r	0,996	0,942	-0,999	0,999	0,847	1,000	--	--	--
	valor-p	0,054	0,218	0,033	0,030	0,356	0,000	--	--	--
V	r	-0,910	-0,657	0,845	-0,894	-0,999	-0,872	1,000	--	--
	valor-p	0,272	0,543	0,359	0,296	0,031	0,326	0,000	--	--
Pb	r	-0,958	-0,990	0,989	-0,969	-0,722	-0,979	0,755	1,000	--
	valor-p	0,184	0,088	0,097	0,160	0,486	0,130	0,456	0,000	--
Zn	r	0,837	0,535	-0,755	0,816	0,995	0,788	-0,989	-0,647	1,000
	valor-p	0,368	0,640	0,456	0,392	0,066	0,423	0,097	0,552	0,000

N: 3; r: Coeficiente de correlación lineal

Los resultados de los pares de variables que muestran un coeficiente de correlación más cercano a uno y un valor-p menor a 0,05 se reportan en la Tabla 3.43.

ANEXO XV

CÁLCULO DEL ÍNDICE DE CALIDAD DE SEDIMENTOS

El procedimiento aplicado a continuación para determinar el índice de calidad de sedimentos (SQI) es similar al empleado en la determinación del WQI en base a lo que se reporta en bibliografía (Marvin et al., 2004, pp. 3-5; CCME, 2004, pp. 3-9)

La determinación del SQI requiere el uso de una guía específica para el sitio de análisis; en el presente caso se usó el TULAS.

La obtención del SQI se basa en la medida de tres parámetros: alcance, frecuencia y amplitud, que se combinan para producir un valor entre 0 y 100 que se compara con una tabla de categorización para definirlo desde pobre hasta excelente (Marvin et al., 2004; CCME, 2004).

El SQI se define como:

$$SQI = 100 - \frac{\sqrt{F1^2 + F2^2 + F3^2}}{1,732} \quad [AXV.1]$$

Donde:

F1 es el alcance, calculado mediante la ecuación AXV.2 y representa el porcentaje de elementos analizados que presentan algún valor divergente del valor guía:

$$F1 = 100 * \frac{\text{número de variables fallidas}}{\text{número total de variables}} \quad [AXV.2]$$

F2 es la frecuencia y representa el porcentaje de ensayos individuales que no cumplen con el valor guía:

$$F2 = 100 * \frac{\text{número de ensayos fallidas}}{\text{número total de ensayos}} \quad [AXV.3]$$

F3 es la amplitud, representa la cantidad de desviaciones del valor norma y se define mediante la siguiente ecuación:

$$F3 = \frac{nse}{0,01nse+0,01} \quad [AXV.4]$$

Donde:

$$nse = \frac{\sum_{i=1}^n excursion i}{\text{número total de ensayos}} \quad [AXV.5]$$

y

$$excursion i = \frac{\text{valor del ensayo fallido } i}{\text{valor norma}} - 1 \quad [AXV.6]$$

El valor del SQI se usa para categorizar a un sedimento como excelente, bueno, regular o pobre; de acuerdo al esquema presentado en la Tabla AXV.1.

Tabla AXV.1. Categorización de la calidad de sedimentos

CATEGORÍA	VALOR DE SQI	DESCRIPCIÓN
EXCELENTE	95-100	El sedimento está libre de cualquier daño relacionado a los contaminantes. Indica que las condiciones ambientales se asemejan a las naturales u originales; estos valores de SQI se obtienen cuando, prácticamente, todas las mediciones realizadas se encuentran dentro de los valores guía.
BUENA	80-94	Los sedimentos muestran un daño en menor grado. La mayoría de mediciones realizadas se encuentran dentro de los niveles guía y rara vez difieren de los niveles naturales o deseables.
REGULAR	60-79	La calidad del sedimento está ocasionalmente amenazada y varias mediciones realizadas difieren de los niveles naturales o deseables.
MARGINAL	45-59	Frecuentemente hay daño o amenaza a la calidad del sedimento; Muchas mediciones realizadas se apartan de los niveles naturales o deseables.
POBRE	0-44	La calidad del sedimento esta casi completamente amenazada o dañada; La mayoría de las mediciones realizadas se apartan sustancialmente de los niveles naturales o deseables.

Fuente: Modificada de Marvin, et al., 2004 (pp. 4-5)

Ejemplo de cálculo del SQI para la Estación Norte

En la Tabla 3.45 se reportan 9 de los 10 metales analizados; se excluye el hierro porque no está normado en el TULAS. Se tienen 3 fechas de muestreo que al multiplicar por las 9 variables resultan 27 ensayos totales. El número de variables

fallidas, constituyen aquellos elementos que muestran al menos un valor fuera de norma; de la Tabla 3.45 se puede ver que en la estación norte 5 elementos (Cd, Cu, Ni, V y Zn) presentan valores superiores al límite normado (celdas en rojo), entonces el número de variables fallidas es 5. El número de ensayos fallidos constituyen todos los valores fuera de norma (número total de celdas en rojo); para la estación norte se tienen 11 ensayos fallidos.

Esto genera los siguientes datos:

Variables totales=9

Ensayos totales= 27

Variables fallidas= 5

Ensayos fallidos= 11

Al aplicar la ecuación AXV.2 se obtiene F1:

$$F1 = 100 * \frac{5}{9} = 55,6$$

Al aplicar la ecuación AXV.3 se obtiene F2:

$$F2 = 100 * \frac{11}{27} = 40,7$$

Para obtener F3:

Se aplica primero la ecuación AXV.6 a cada uno de los 11 ensayos fallidos

$$excursion\ 1 = \frac{1,864}{0,5} - 1 = 2,728$$

$$excursion\ 2 = \frac{1,735}{0,5} - 1 = 2,47$$

-

-

-

$$excursion\ 10 = \frac{67,569}{60} - 1 = 0,126$$

$$excursion\ 11 = \frac{62,813}{60} - 1 = 0,047$$

Luego la ecuación AXV.5.

$$nse = \frac{2,728 + 2,47 + \dots + 0,126 + 0,047}{27} = 0,719$$

Y F3 resulta de la ecuación AXV.4

$$F3 = \frac{0,719}{(0,01 * 0,719) + 0,01} = 41,8$$

De F1, F2 y F3 se obtiene el SQI al aplicar la ecuación AXV.1

$$SQI = 100 - \frac{\sqrt{55,6^2 + 40,7^2 + 41,8^2}}{1,732} = 53,47$$

Al comparar este valor con la Tabla AXV.1 se obtiene que el sedimento tomado en la estación norte se caracteriza como marginal, es decir es un sedimento cuya calidad está dañada o amenazada, con muchas mediciones apartándose de los niveles deseados.

ANEXO XVI

EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA DETERMINACIÓN DE HUMEDAD EN LAS MUESTRAS DE MÚSCULO Y VÍSCERAS

Mediante la siguiente ecuación del instructivo I5.6-16-01 (DECAB, 2007a, p. 7) se obtuvo el porcentaje de humedad:

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{W_0 - W_f}{W_0} * 100 \quad [\text{AXVI.1}]$$

Donde:

W_0 = peso inicial de la muestra antes del proceso de secado

W_f = peso de la muestra seca

Al tomar los datos de la Tabla 3.52 correspondientes al músculo de la muestra EN-C se tiene:

W_0 = 25,1 g

W_f = 4,95 g

Al aplicar la ecuación AXVI.1 se obtiene la humedad:

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{25,1 - 4,95}{25,1} * 100 = 80,3 \%$$

Los resultados de humedad tanto para músculos como para vísceras correspondientes a los tres muestreos realizados se reportan en las Tablas 3.52, 3.53 y 3.54.

ANEXO XVII

PESOS UTILIZADOS PARA LA DIGESTIÓN ÁCIDA DE PECES

Tabla AXVII.1. Pesos de muestras secas utilizados para la digestión ácida de peces

MES	SITIO	Código	Nombre común	Peso de músculo seco (g)	Peso de vísceras secas (g)
Mayo	EN	EN-C	Carachama	0,2547	0,2575
		EN-V	Vieja	0,2480	0,2524
	ES	ES-C	Campeche	0,2690	0,2544
		ES-V	Vieja	0,2401	0,2534
	L	L-G	Guanchiche	0,2507	0,2569
		L-V	Vieja	0,2544	0,2580
RI	RI-V	Vieja	0,2547	0,2648	
Julio	EN	EN-G	Guanchiche	0,2593	0,2523
		EN-C	Carachama	0,2564	0,2546
		EN-V	Vieja	0,2595	0,2541
	ES	ES-G	Guanchiche	0,2501	0,2550
		ES-C	Carachama	0,2531	0,2526
		ES-V	Vieja	0,2458	0,2544
	L	L-G	Guanchiche	0,2604	0,2515
		L-V	Vieja	0,2639	0,2541
RI	RI-V	Vieja	0,2530	0,2588	
Octubre	EN	EN-G	Guanchiche	0,2580	0,2537
		EN-C	Carachama	0,2486	0,2574
		EN-V	Vieja	0,2582	0,2514
	ES	ES-G	Guanchiche	0,2578	0,2531
		ES-C	Carachama	0,2503	0,2531
		ES-V	Vieja	0,2624	0,2552
	L	L-G	Guanchiche	0,2477	0,2506
		L-V	Vieja	0,2477	0,2508
	RI	RI-G	Guanchiche	0,2576	0,2536
RI-V		Vieja	0,2597	0,2517	

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de
Petroindustrial

RI: Rio Itaya

G: Guanchiche

C: Carachama

V: Vieja

ANEXO XVIII

**RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS
EN LAS MUESTRAS DE PECES**

**Tabla AXVIII.1. Concentración (peso/volumen) de metales pesados en peces del
muestreo I***

Parte	Código	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
Músculo	EN-C	< 0,1	<0,001	0,018	0,037	0,216	< 0,001	0,2	< 0,01	0,478	<0,1
	EN-V	< 0,1	<0,001	0,032	0,031	0,236	< 0,001	0,2	< 0,01	0,319	<0,1
	ES-C	< 0,1	<0,001	0,017	0,045	0,354	< 0,001	0,3	< 0,01	0,686	<0,1
	ES-V	< 0,1	<0,001	0,019	0,040	0,262	< 0,001	0,2	< 0,01	1,158	<0,1
	L-G	< 0,1	<0,001	0,011	0,025	0,071	< 0,001	0,1	< 0,01	0,432	<0,1
	L-V	< 0,1	<0,001	0,008	0,027	0,108	< 0,001	0,3	< 0,01	0,452	<0,1
	RI-V	< 0,1	<0,001	0,020	0,041	0,218	< 0,001	0,3	< 0,01	0,447	<0,1
	BR	< 0,1	<0,001	0,012	0,029	0,020	< 0,001	0,3	0,02	0,068	<0,1
Vísceras	EN-C	1,4	< 0,001	0,044	0,116	3,30**	0,037	< 0,1	0,1	0,84	2,2
	EN-V	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,139	5,74	0,008	< 0,1	0,03	0,97	0,3
	ES-C	0,9	< 0,001	0,055	0,106	3,69**	0,035	< 0,1	0,09	0,75	1,9
	ES-V	< 0,1	< 0,001	0,010	0,149	7,07	0,020	< 0,1	0,03	1,57	1,5
	L-G	< 0,1	< 0,001	0,005	0,248	23,24	0,039	< 0,1	0,04	1,17***	1,9
	L-V	0,8	< 0,001	0,034	0,118	4,93**	0,057	< 0,1	0,11	1,32	11,1
	RI-V	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,077	4,01	0,269	< 0,1	0,01	0,696	0,2
	BR	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,016	0,046	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,062	<0,1

EN: Estación Norte
ES: Estación Sur
L: Laguna de
Petroindustrial
RI: Rio Itaya

G: Guanchiche
C: Carachama
V: Vieja
BR: Blanco de reactivo

• 06 al 07 de mayo.
** Dilución 1/20
*** Dilución 1/10

Tabla AXVIII.2. Concentración (peso/volumen) de metales pesados en peces del muestreo II*

Parte	Código	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
Músculo	EN-G	< 0,1	< 0,001	0,011	0,026	0,077	< 0,001	0,3	< 0,01	0,505	<0,1
	EN-C	< 0,1	< 0,001	0,008	0,028	0,566	< 0,001	0,1	< 0,01	0,451	<0,1
	EN-V	< 0,1	< 0,001	0,009	0,027	0,062	< 0,001	0,3	< 0,01	0,424	<0,1
	ES-G	< 0,1	< 0,001	0,005	0,025	0,091	< 0,001	0,2	< 0,01	0,392	<0,1
	ES-C	< 0,1	< 0,001	0,008	0,03	0,24	< 0,001	0,1	< 0,01	0,448	<0,1
	ES-V	< 0,1	< 0,001	0,008	0,028	0,108	< 0,001	0,3	< 0,01	0,464	<0,1
	L-G	< 0,1	< 0,001	0,008	0,024	0,096	< 0,001	0,2	< 0,01	0,376	<0,1
	L-V	< 0,1	< 0,001	0,011	0,025	0,092	< 0,001	0,2	< 0,01	0,457	<0,1
	RI-V	< 0,1	< 0,001	0,01	0,043	0,134	< 0,001	0,1	< 0,01	0,469	<0,1
	BR	< 0,1	< 0,001	0,014	0,027	0,032	< 0,001	0,3	0,01	0,097	<0,1
Visceras	EN-G	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,101	5,92	0,038	< 0,1	< 0,01	0,81***	1,2
	EN-C	4,4	< 0,001	0,067	0,234	5,13**	0,086	< 0,1	0,08	1,26	4,8
	EN-V	< 0,1	< 0,001	0,038	0,177	4,6**	0,011	< 0,1	0,05	1,01	12,5
	ES-G	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,103	6,24	0,03	< 0,1	0,05	1,08***	3,4
	ES-C	2,3	< 0,001	0,028	0,153	4,57**	0,055	< 0,1	0,04	0,99	<0,1
	ES-V	1,15	< 0,001	0,026	0,152	4,99**	0,030	< 0,1	0,075	1,16	4,2
	L-G	0,3	< 0,001	< 0,001	0,171	23,78	0,019	< 0,1	0,03	1,28***	3,7
	L-V	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,09	20,45	0,016	< 0,1	0,02	1,42	1,9
	RI-V	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,107	3,77	0,008	< 0,1	< 0,01	1,20	1,1
	BR	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,03	0,034	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,106	0,8

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de
Petroindustrial

RI: Río Itaya

G: Guanchiche

C: Carachama

V: Vieja

BR: Blanco de reactivo

* del 22 al 23 de julio.

** Dilución 1/20

*** Dilución 1/10

Tabla AXVIII.3. Concentración de metales pesados (peso/volumen) en peces del muestreo III*

Parte	Código	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
Músculo	EN-G	< 0,1	< 0,001	0,009	0,023	0,089	< 0,001	0,3	< 0,01	0,305	< 0,1
	EN-C	< 0,1	< 0,001	0,008	0,027	0,106	< 0,001	0,3	< 0,01	0,328	< 0,1
	EN-V	< 0,1	< 0,001	0,005	0,027	0,417	< 0,001	0,3	< 0,01	0,530	< 0,1
	ES-G	< 0,1	< 0,001	0,004	0,024	0,172	< 0,001	0,1	< 0,01	0,522	< 0,1
	ES-C	< 0,1	< 0,001	0,006	0,023	0,106	< 0,001	0,1	< 0,01	0,491	< 0,1
	ES-V	< 0,1	< 0,001	0,011	0,121	0,102	< 0,001	0,1	< 0,01	0,447	< 0,1
	L-G	< 0,1	< 0,001	0,006	0,027	0,102	< 0,001	0,1	< 0,01	0,466	< 0,1
	L-V	< 0,1	< 0,001	0,008	0,025	0,086	< 0,001	0,1	< 0,01	0,428	< 0,1
	RI-G	< 0,1	< 0,001	0,005	0,025	0,089	< 0,001	0,3	< 0,01	0,362	< 0,1
	RI-V	< 0,1	< 0,001	0,006	0,027	0,184	< 0,001	0,2	< 0,01	0,444	< 0,1
BR	< 0,1	< 0,001	0,017	0,024	0,011	< 0,001	0,2	0,03	0,074	< 0,1	
Vísceras	EN-G	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,186	25,11	0,008	< 0,1	0,01	1,18***	3,9
	EN-C	5	< 0,001	0,03	0,397	4,89**	0,074	< 0,1	0,03	0,83	< 0,1
	EN-V	2,9	< 0,001	0,025	0,144	4,73**	0,06	< 0,1	0,13	1,34	3,6
	ES-G	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,123	5,86	0,015	< 0,1	0,03	0,82***	0,3
	ES-C	2,5	< 0,001	< 0,001	0,158	4,68**	0,055	< 0,1	0,03	1,16	3,2
	ES-V	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,072	16,92	0,011	< 0,1	0,01	1,33	2,7
	L-G	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,144	9,84	0,005	< 0,1	0,01	1,1***	4,1
	L-V	1,8	< 0,001	< 0,001	0,225	18,71	0,023	< 0,1	0,06	1,55	< 0,1
	RI-G	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,219	14,28	0,022	< 0,1	0,025	0,97***	0,7
	RI-V	0,4	< 0,001	< 0,001	0,46	3,60**	0,025	< 0,1	0,01	1,18	8,0
BR	< 0,1	< 0,001	< 0,001	0,018	0,03	< 0,001	< 0,1	< 0,01	0,125	0,2	

EN: Estación Norte
 ES: Estación Sur
 L: Laguna de
 Petroindustrial
 RI: Rio Itaya

G: Guanchiche
 C: Carachama
 V: Vieja
 BR: Blanco de reactivo

* 28 de octubre
 ** Dilución 1/20
 *** Dilución 1/10

ANEXO XIX

EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LAS MUESTRAS DE PECES

Para determinar la concentración de metales pesados como relación de pesos se emplearon las ecuaciones AXIX.1. y AXIX.2. tomadas de AOAC (2007), que permiten encontrar las concentraciones en base seca y base húmeda (pp.9:19,22).

$$C_{bs} = \frac{(C_{Mi} - C_{MB}) * V_{dig}}{P_s} \quad [AXIX.1]$$

$$C_{bh} = \frac{(C_{Mi} - C_{MB}) * V_{dig} * (1-h)}{P_s} \quad [AXIX.2]$$

Y al sustituir la ecuación AXVIII.1 en la ecuación AXVIII.2 se obtiene la ecuación:

$$C_{bh} = C_{bs} * (1 - h) \quad [AXIX.3]$$

Donde:

C_{bs} =Concentración en base seca.

C_{bh} =Concentración en base húmeda.

C_{Mi} = Concentración (peso/volumen) del metal en la muestra, tomado de las Tablas AXVIII.1, AXVIII.2 y AXVIII.3.

C_{MB} = Resultado de la determinación analítica del metal en el blanco de reactivo (BR).

V_{dig} = 25 mL, corresponde al volumen de la muestra obtenido de la digestión ácida.

P_s =Peso de muestra seca, tomado de la Tabla AXVII.1.

h = humedad expresado como fracción, tomado de las Tablas 3.52 a 3.54.

Al aplicar la ecuación AXIX.1 a los datos de la Tabla AXVIII.1, en particular al valor correspondiente al cromo obtenido durante el primer muestreo para el músculo de Carachama en la Estación Norte (código EN-C) se tiene la concentración en base seca:

$$C_{bs} = \frac{(0,018 - 0,012) * 25}{0,2547} = 0,589 \text{ mg/kg}$$

Al aplicar la ecuación AXIX.2 a los datos de la Tabla AXVIII.1 y en particular al valor correspondiente al cromo obtenido durante el primer muestreo para Carachama en la Estación Norte (código EN-C) se tiene la concentración en base húmeda:

$$C_{bh} = \frac{(0,018-0,012)*25*(1-0,803)}{0,2547} = 0,116 \text{ mg/kg}$$

Los resultados de estos cálculos en base seca y húmeda para músculos y vísceras correspondientes a las tres fechas de muestreo se reportan en las Tablas 3.56 a 3.61.

Para el caso de los datos que presentan dilución en los elementos Fe y Zn, al calcular la concentración mediante las ecuaciones AXIX.1. y AXIX.2. se consideró la razón de dilución y se procedió de la misma manera indicada en el ejemplo de cálculo para el cromo.

ANEXO XX

ANOVA GRÁFICA PARA PECES

La aplicación “*Multifactor ANOVA*” presenta un resumen gráfico del ANOVA multifactorial. Los gráficos correspondientes a cada uno de los metales analizados se presentan en la Figura AXX.1. En ellos se puede visualizar los valores de probabilidad (valor-P), y la ubicación de cada uno de los componentes de cada factor que se analiza; también se puede apreciar que los puntos correspondientes a músculos y vísceras presentan mayor separación entre ellos, esto se correlaciona con el valor-P más pequeño; de manera similar se tiene para las distintas especies aunque los valores-P son inferiores.

De esto se concluye que las “*partes*” de pez que se analizan, es decir los músculos y vísceras, presentan diferencias estadísticamente significativas para todos los elementos analizados, de manera similar sucede entre especies, ya que el valor-P es menor a 0,05 en Ba, Cr, Fe y Zn. Para los otros dos factores (mes y sitio) no se tiene ningún elemento que presente valores de probabilidad (valor-P) menores a 0,05, por lo que se puede concluir que no existen diferencias estadísticamente significativas para el grupo de datos, ni entre meses ni entre sitios.

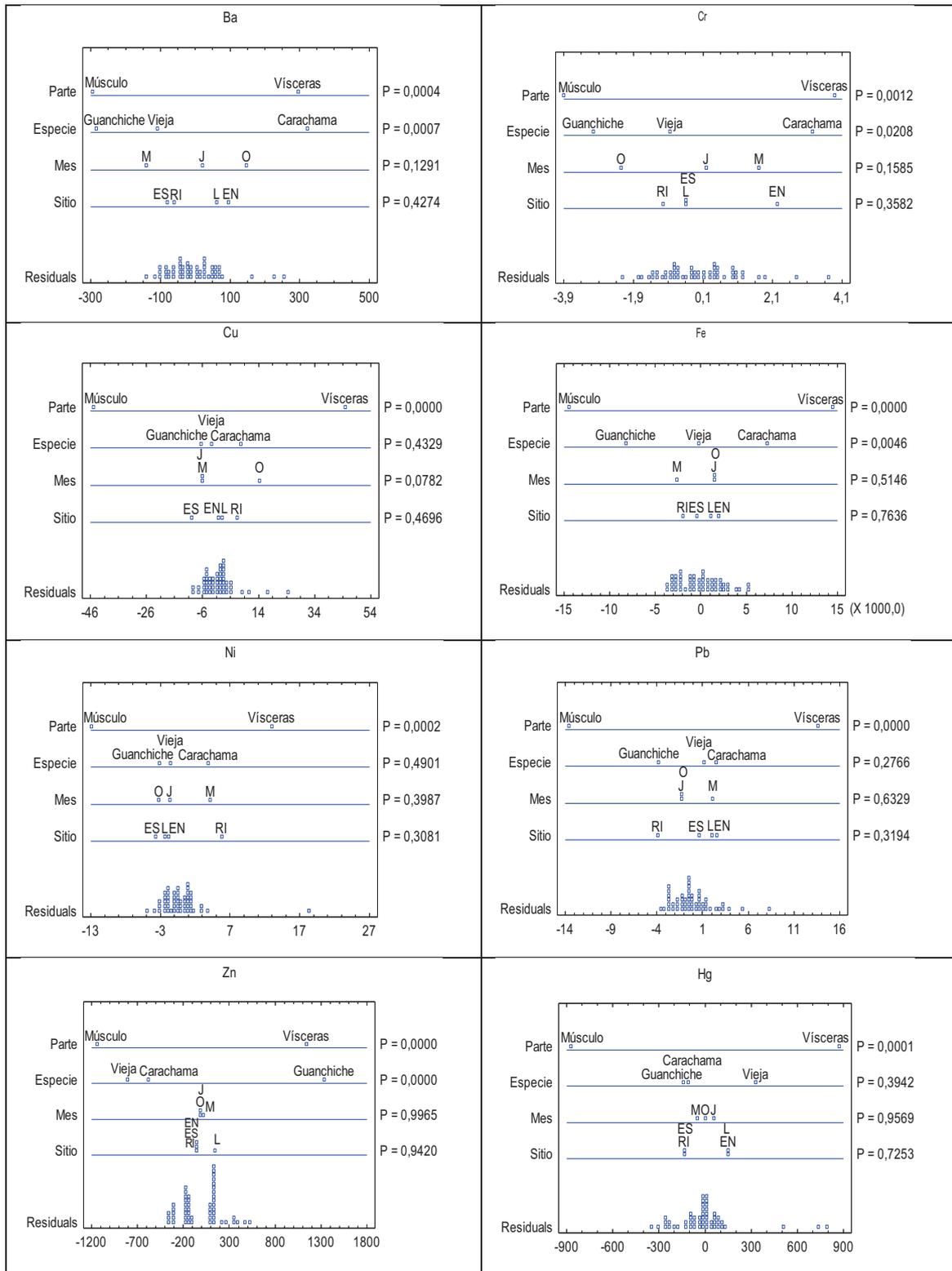


Figura AXX.1. ANOVA gráfica para la concentración de metales pesados en peces

ANEXO XXI

**ESTADÍSTICOS DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES
PESADOS EN PECES EN EL ÁREA DE INFLUENCIA DIRECTA
(CIS2)**

Tabla AXXI.1. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) en el área de influencia directa (CIS2)

METAL	Parte	Media*	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
								Inferior	Superior
Ba	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	4,26	11,26	264,58	< LD	29,8	2,86	-6,16	14,67
Cr	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	0,07	0,18	264,58	< LD	0,49	2,86	-0,10	0,24
Cu	MS	0,04	0,11	264,58	< LD	0,30	2,86	-0,06	0,15
	VS	12,89	5,50	42,64	7,04	22,53	0,82	7,81	17,97
Fe	MS	7,68	3,85	50,07	4,34	15,61	1,94	4,13	11,24
	VS	1405,08	908,85	64,68	575,86	2471,42	0,33	564,54	2245,63
Ni	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	2,17	1,36	62,62	0,50	3,80	0,13	0,91	3,42
Pb	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	2,39	1,77	74,16	< LD	4,9	0,03	0,75	4,03
Zn	MS	33,87	7,79	22,99	22,38	43,45	-0,40	26,67	41,08
	VS	1038,30	179,02	17,24	792,11	1261,83	-0,67	872,74	1203,87
Hg	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	218,76	149,05	68,13	9,90	389,10	-0,49	80,91	356,61

N: 7

MS: músculo

VS: víscera

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

Tabla AXXI.2. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales en Carachama (*Squamata emorginatus*) en el área de influencia directa (CIS2)

METAL	Parte	Media*	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
								Inferior	Superior
Ba	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	269,4 2	158,78	58,93	88,4	485,60	0,45	102,79	436,04
Cr	MS	0,18	0,27	156,52	< LD	0,59	1,06	-0,11	0,46
	VS	3,66	2,31	63,17	< LD	6,58	-0,47	1,23	6,08
Cu	MS	0,49	0,56	112,47	< LD	1,49	1,40	-0,09	1,08
	VS	16,90	10,53	62,32	8,84	36,81	1,77	5,85	27,95
Fe	MS	23,66	16,07	67,91	9,49	52,07	1,27	6,80	40,51
	VS	8583,88	1430,26	16,66	6403,30	10071,30	-0,85	7082,92	10084,80
Ni	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	5,59	1,97	35,21	3,44	8,45	0,37	3,52	7,66
Pb	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	6,04	3,11	51,42	2,91	9,71	0,09	2,78	9,30
Zn	MS	39,01	10,6617	27,33	25,54	57,44	0,91	27,82	50,20
	VS	85,78	18,80	21,91	67,61	113,32	0,59	66,05	105,50
Hg	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	181,5 7	157,97	87,00	< LD	392,80	-0,08	15,79	347,34

N: 6

MS: músculo

VS: víscera

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg.

Tabla AXXI.3. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Vieja (*Aequidens tetramerus*) en el área de influencia directa (CIS2)

METAL	Parte	Media*	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
								Inferior	Superior
Ba	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	73,14	103,67	141,74	< LD	288,40	1,64	-6,55	152,83
Cr	MS	0,31	0,69	224,73	< LD	2,016	2,99	-0,55	1,16
	VS	1,45	1,56	107,86	< LD	3,74	0,44	0,59	2,29
Cu	MS	1,23	3,03	245,70	< LD	9,24	3,58	-1,09	3,56
	VS	11,78	4,59	38,96	5,29	20,63	0,48	8,25	15,30
Fe	MS	14,16	12,02	84,89	2,89	39,311	1,67	4,92	23,41
	VS	4954,51	4297,98	86,75	563,99	9805,98	0,28	1650,78	8258,24
Ni	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	2,58	1,92	74,42	0,79	5,97	1,43	1,10	4,05
Pb	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	5,64	4,05	71,90	0,98	12,93	0,98	2,52	8,75
Zn	MS	43,88	26,59	60,61	25,30	113,4	3,42	23,44	64,32
	VS	118,15	20,96	17,74	88,94	148,78	-0,14	102,04	134,26
Hg	MS	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	VS	381,09	432,34	113,45	< LD	1151,10	1,60	48,76	713,42

N: 9

MS: músculo

VS: vísceras

* Concentración de todos los metales en mg/kg a excepción del mercurio que está en µg/kg

ANEXO XXII

**ESTADÍSTICOS DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES
PESADOS EN PECES CON RELACIÓN A LOS SITIOS Y MESES DE
MUESTREO**

La aplicación “*Multiple-Sample Comparison*” del programa Stathgraphics, que se empleó para el ANOVA de una vía y la prueba de rangos múltiples de Duncan, también permite obtener los resultados de los parámetros estadísticos que se indican en las Tablas AXXII.1 a AXXII.6; De estas tablas, es particularmente importante el valor del sesgo estándar, ya que valores fuera del rango de -2 a 2 indican un comportamiento diferente de la distribución normal.

En el presente caso todos los elementos presentan un sesgo estándar dentro del rango esperado, por lo que se puede afirmar que los datos tienen un comportamiento de una distribución normal.

Tabla AXXII.1. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) respecto a los meses de muestreo

Metal	Parte	Mes	N	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
										Inferior	Superior
Ba (mg/kg)	Musc.	M	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		J	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	M	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		J	3	9,9	17,2	173,21	< LD	29,8	1,22	-32,8	52,7
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
Cr (mg/kg)	Musc.	M	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		J	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	M	1	0,487	--	--	0,487	0,487	--	--	--
		J	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
Cu (mg/kg)	Musc.	M	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		J	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	0,100	0,143	142,85	< LD	0,303	1,189	-0,127	0,327

Tabla XXII.1. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) respecto a los meses de muestreo (**continuación...**)

Metal	Parte	Mes	N	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
										Inferior	Superior
Cu (mg/kg)	Visc.	M	1	22,533	--	--	22,533	22,533	--	--	--
		J	3	9,403	3,996	42,50	7,035	14,016	1,224	-0,523	19,329
		O	4	14,816	4,178	28,20	10,371	19,769	0,206	8,169	21,464
Fe (mg/kg)	Musc.	M	1	5,09	--	--	5,09	5,09	--	--	--
		J	3	5,45	0,964	17,70	4,34	6,10	-1,165	3,05	7,84
		O	4	9,98	3,831	38,39	7,56	15,61	1,450	3,88	16,08
	Visc.	M	1	2 257,54	--	--	2 257,54	2 257,54	--	--	--
		J	3	1 184,03	1 018,88	86,05	583,23	2 360,44	1,22	-1 346,99	3 715,06
		O	4	1 357,75	816,00	60,10	575,86	2 471,42	0,85	59,31	2 656,18
Ni (mg/kg)	Musc.	M	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		J	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	M	1	3,796	--	--	3,796	3,796	--	--	--
		J	3	2,865	0,940	32,82	1,889	3,765	-0,255	0,529	5,201
		O	4	1,235	0,747	60,53	0,499	2,169	0,449	0,046	2,423
Pb (mg/kg)	Musc.	M	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		J	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	M	1	3,89	--	--	3,89	3,89	--	--	--
		J	3	2,63	2,47	94,00	< LD	4,90	-0,45	-3,51	8,76
		O	4	1,85	1,01	54,57	0,99	2,96	0,17	0,24	3,46
Zn (mg/kg)	Musc.	M	1	36,30	--	--	36,30	36,30	--	--	--
		J	3	31,81	6,68	21,01	26,59	39,34	0,97	15,21	48,40
		O	4	33,34	9,83	29,49	22,38	43,45	-0,11	17,69	48,98
	Visc.	M	1	1 132,76	--	--	1 132,76	1 132,76	--	--	--
		J	3	1 034,12	235,18	22,74	792,11	1 261,83	-0,19	449,89	1 618,36
		O	4	993,04	157,39	15,85	797,61	1 150,47	-0,41	742,59	1 243,48
Hg (µg/kg)	Musc.	M	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		J	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	M	1	184,9	--	--	184,9	184,9	--	--	--
		J	3	194,3	135,0	69,48	39,6	288,3	-1,14	-141,0	529,6
		O	4	203,2	201,4	99,09	9,9	389,1	-0,02	-117,2	523,7

N: tamaño de la muestra

DE: Desviación estándar

CV: coeficiente de variación

M: Mayo

J: Julio

O: Octubre

Tabla AXXII.2. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) respecto a los sitios de muestreo

Metal	Parte	Sitio	N	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
										Inferior	Superior
Ba (mg/kg)	Musc.	EN	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		RI	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	EN	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	9,9	17,2	173,21	< LD	29,8	1,22	-32,8	52,7
		RI	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
Cr (mg/kg)	Musc.	EN	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		RI	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	EN	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	0,162	0,281	173,21	< LD	0,487	1,225	-0,536	0,861
		RI	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
Cu (mg/kg)	Musc.	EN	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	0,101	0,175	173,21	< LD	0,303	1,225	-0,334	0,536
		RI	1	0,097	--	--	0,097	0,097	--	--	--
	Visc.	EN	2	11,795	6,732	57,07	7,035	16,555	--	-48,687	72,277
		ES	2	8,764	2,273	25,93	7,157	10,371	--	-11,655	29,183
		L	3	16,373	5,384	32,88	12,570	22,533	1,126	3,000	29,746
		RI	1	19,769	--	--	19,769	19,769	--	--	--
Fe (mg/kg)	Musc.	EN	2	5,95	2,28	38,26	4,34	7,56	--	-14,50	26,40
		ES	2	10,7	6,87	63,87	5,90	15,61	--	-50,96	72,48
		L	3	6,79	2,13	31,43	5,09	9,18	0,921	1,49	12,09
		RI	1	7,570	--	--	7,57	7,57	--	--	--
	Visc.	EN	2	1 527,33	1 335,15	87,42	583,23	2 471,42	--	-10 468,50	13 523,20
		ES	2	592,15	23,03	3,89	575,86	608,43	--	385,22	799,07
		L	3	1 865,54	769,79	41,26	978,65	2 360,44	-1,20	-46,73	3 777,82
		RI	1	1 405,05	--	--	1 405,05	1 405,05	--	--	--
Ni (mg/kg)	Musc.	EN	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		RI	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--

Tabla AXXII.2. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) respecto a los sitios de muestreo (**continuación...**)

Metal	Parte	Sitio	N	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
										Inferior	Superior
Ni (mg/kg)	Visc.	EN	2	2,277	2,105	92,47	0,788	3,765	--	-16,637	21,190
		ES	2	2,212	1,032	46,65	1,482	2,941	--	-7,058	11,481
		L	3	2,0613	1,655	80,30	0,499	3,796	0,328	-2,051	6,173
		RI	1	2,169	--	--	2,169	2,169	--	--	--
Pb (mg/kg)	Musc.	EN	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		RI	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	EN	2	0,50	0,70	141,42	< LD	0,99	--	-5,79	6,78
		ES	2	3,93	1,37	34,91	2,96	4,9	--	-8,40	16,26
		L	3	2,62	1,48	56,33	1,00	3,89	-0,72	-1,05	6,29
		RI	1	2,46	--	--	2,46	2,46	--	--	--
Zn (mg/kg)	Musc.	EN	2	30,86	11,99	38,84	22,38	39,34	--	-76,84	138,56
		ES	2	36,47	9,87	27,06	29,49	43,45	--	-52,20	125,14
		L	3	34,15	6,75	19,76	26,59	39,56	-0,91	17,39	50,91
		RI	1	27,95	--	--	27,95	27,95	--	--	--
	Visc.	EN	2	971,29	253,40	26,09	792,11	1 150,47	--	-1305,40	3 247,99
		ES	2	923,02	177,36	19,21	797,61	1 048,43	--	-670,47	2 516,51
		L	3	1 159,83	91,52	7,89	1084,9	1 261,83	0,86	932,48	1 387,18
		RI	1	939,16	--	--	939,16	939,16	--	--	--
Hg (µg/kg)	Musc.	EN	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		RI	1	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	EN	2	202,1	229,8	113,71	39,6	364,6	--	-1 862,7	2 266,9
		ES	2	132,4	173,2	130,85	9,9	254,9	--	-1 424,1	1 688,9
		L	3	287,4	102,1	35,52	184,9	389,1	-0,03	33,8	541,1
		RI	1	49,3	--	--	49,3	49,3	--	--	--

N: tamaño de la muestra

DE: Desviación estándar

CV: coeficiente de variación

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Rio Itaya

Tabla AXXII.3. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Carachama (*Squamata emorginatus*) respecto a los meses de muestreo

Metal	Parte	Mes	N	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
									Inferior	Superior
Ba (mg/kg)	Musc.	M	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
		J	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
		O	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
	Visc.	M	2	112,2	33,6	29,95	88,4	135,9	-189,6	413,9
		J	2	329,9	144,6	43,84	227,6	432,1	-969,4	1629,1
		O	2	366,3	168,8	46,09	246,9	485,6	-1 150,2	1882,7
Cr (mg/kg)	Musc.	M	2	0,527	0,088	16,64	0,465	0,589	-0,2608	1,315
		J	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
		O	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
	Visc.	M	2	4,839	0,801	16,56	4,272	5,405	-2,360	12,037
		J	2	4,675	2,693	57,60	2,771	6,579	-19,518	28,868
		O	2	1,457	2,061	141,42	0,0	2,914	-17,056	19,970
Cu (mg/kg)	Musc.	M	2	1,136	0,496	43,70	0,785	1,487	-3,324	5,596
		J	2	0,197	0,140	71,07	0,098	0,296	-1,061	1,455
		O	2	0,151	0,214	141,42	< LD	0,302	-1,768	2,070
	Visc.	M	2	9,277	0,612	6,59	8,844	9,709	3,781	14,772
		J	2	16,102	5,556	34,51	12,173	20,031	-33,821	66,025
		O	2	25,320	16,250	64,18	13,829	36,810	-120,681	171,320
Fe (mg/kg)	Musc.	M	2	25,14	8,35	33,20	19,24	31,04	-49,85	100,13
		J	2	36,31	22,29	61,39	20,55	52,07	-163,96	236,57
		O	2	9,52	0,05	0,48	9,49	9,55	9,11	9,93
	Visc.	M	2	6 825,57	597,18	8,75	6 403,30	72 47,84	1 460,12	12 191,00
		J	2	9 556,92	727,42	7,61	9 042,56	10 071,30	3 021,30	16 092,60
		O	2	9 369,15	179,27	1,91	9 242,39	9 495,92	7 758,45	10 979,90
Ni (mg/kg)	Musc.	M	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
		J	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
		O	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
	Visc.	M	2	3,516	0,108	3,077	3,439	3,592	2,543	4,488
		J	2	6,944	2,123	30,569	5,443	8,445	-12,128	26,016
		O	2	6,310	1,240	19,656	5,433	7,187	-4,833	17,453
Pb (mg/kg)	Musc.	M	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
		J	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
		O	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
	Visc.	M	2	9,28	0,62	6,63	8,84	9,71	3,75	14,80
		J	2	5,91	2,76	46,66	3,96	7,86	-18,87	30,69
		O	2	2,94	0,04	1,20	2,91	2,96	2,62	3,25

Tabla AXXII.3. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Carachama (*Squamata emorginatus*) respecto a los meses de muestreo (**continuación...**)

Metal	Parte	Mes	N	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
									Inferior	Superior
Zn (mg/kg)	Musc.	M	2	48,84	12,16	24,89	40,24	57,44	-60,38	158,06
		J	2	34,59	0,11	0,32	34,52	34,67	33,61	35,57
		O	2	33,60	11,39	33,90	25,54	41,65	-68,73	135,93
	Visc.	M	2	71,57	5,60	7,83	67,61	75,53	21,23	121,91
		J	2	100,40	18,26	18,19	87,49	113,32	-63,67	264,47
		O	2	85,35	23,87	27,97	68,47	102,23	-129,12	299,83
Hg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Musc.	M	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
		J	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
		O	2	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--
	Visc.	M	2	200,2	19,0	9,50	186,7	213,6	29,3	371,0
		J	2	196,4	277,8	141,42	< LD	392,8	-2299,1	2691,9
		O	2	148,2	209,5	141,42	< LD	296,3	-1734,3	2030,6

N: tamaño de la muestra
 DE: Desviación estándar
 CV: Coeficiente de variación
 M: Mayo
 J: Julio
 O: Octubre

Tabla AXXII.4. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Carachama (*Squamata emorginatus*) respecto a los sitios de muestreo

Metal	Parte	Sitio	N	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
										Inferior	Superior
Ba (mg/kg)	Musc.	EN	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	EN	3	351,2	188,4	53,63	135,9	485,6	-1,1	-116,7	819,1
		ES	3	187,6	86,5	46,09	88,4	246,9	-1,2	-27,2	402,5
Cr (mg/kg)	Musc.	EN	3	0,196	0,340	173,21	< LD	0,589	1,225	-0,648	1,041
		ES	3	0,155	0,268	173,21	< LD	0,465	1,225	-0,511	0,822
	Visc.	EN	3	4,588	1,853	40,38	2,914	6,579	0,527	-0,014	9,191
		ES	3	2,725	2,703	99,17	< LD	5,405	-0,054	-3,989	9,439
Cu (mg/kg)	Musc.	EN	3	0,395	0,353	89,32	0,098	0,785	0,780	-0,481	1,271
		ES	3	0,594	0,787	132,44	< LD	1,487	1,033	-1,361	2,550
	Visc.	EN	3	22,183	13,678	61,66	9,709	36,810	0,488	-11,795	56,162
		ES	3	11,615	2,539	21,86	8,844	13,829	-0,665	5,308	17,922
Fe (mg/kg)	Musc.	EN	3	26,95	22,28	82,67	9,55	52,07	0,97	-28,40	82,31
		ES	3	20,36	10,78	52,94	9,49	31,04	-0,05	-6,41	47,13
	Visc.	EN	3	8 656,84	1 972,71	22,79	6 403,30	10 071,30	-1,11	3 756,35	13 557,30
		ES	3	8 510,93	1 098,42	12,91	7 247,84	9 242,39	-1,18	5 782,30	11 239,60
Ni (mg/kg)	Musc.	EN	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	EN	3	6,408	2,519	39,30	3,592	8,445	-0,890	0,152	12,664
		ES	3	4,772	1,154	24,19	3,439	5,443	-1,224	1,905	7,639
Pb (mg/kg)	Musc.	EN	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	EN	3	6,83	3,52	51,50	2,91	9,71	-0,85	-1,91	15,56
		ES	3	5,25	3,15	59,89	2,96	8,84	1,09	-2,56	13,07
Zn (mg/kg)	Musc.	EN	3	33,43	7,41	22,16	25,54	40,24	-0,45	15,03	51,84
		ES	3	44,58	11,66	26,16	34,67	57,44	0,75	15,61	73,56
	Visc.	EN	3	85,77	24,11	28,11	68,47	113,32	1,11	25,88	145,67
		ES	3	85,78	17,37	20,26	67,61	102,23	-0,31	42,62	128,94
Hg (µg/kg)	Musc.	EN	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	EN	3	202,1	196,7	97,29	< LD	392,8	-0,2	-286,4	690,6
		ES	3	161,0	149,8	93,05	< LD	296,3	-0,5	-211,2	533,2

N: tamaño de la muestra

DE: Desviación estándar

CV: coeficiente de variación

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

Tabla AXXII.5. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Vieja (*Aequidens tetramerus*) respecto a los meses de muestreo

Metal	Parte	Mes	N	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
										Inferior	Superior
Ba (mg/kg)	Musc.	M	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		J	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	M	4	19,4	38,8	200,00	< LD	77,5	1,6	-42,3	81,0
		J	4	28,3	56,5	200,00	< LD	113,0	1,6	-61,7	118,2
		O	4	126,9	132,3	104,31	< LD	288,4	0,4	-83,7	337,5
Cr (mg/kg)	Musc.	M	4	0,870	0,838	96,32	< LD	2,016	0,776	-0,464	2,204
		J	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	M	4	1,071	1,554	145,19	< LD	3,295	1,240	-1,403	3,544
		J	4	1,561	1,872	119,89	< LD	3,739	0,296	-1,417	4,540
		O	4	0,622	1,243	200,00	< LD	2,486	1,633	-1,356	2,599
Cu (mg/kg)	Musc.	M	4	0,631	0,618	97,89	< LD	1,178	-0,073	-0,352	1,615
		J	4	0,421	0,775	184,19	< LD	1,581	1,614	-0,812	1,654
		O	4	2,481	4,509	181,76	0,101	9,242	1,631	-4,694	9,655
	Visc.	M	4	10,237	3,281	32,05	5,759	13,122	-0,901	5,017	15,457
		J	4	9,949	3,967	39,88	5,903	14,463	0,161	3,636	16,262
		O	4	20,589	16,758	81,39	5,290	43,901	0,991	-6,076	47,254
Fe (mg/kg)	Musc.	M	4	18,75	7,15	38,11	8,65	25,20	-1,098	7,382	30,123
		J	4	6,60	3,05	46,30	2,89	10,08	-0,151	1,736	11,456
		O	4	18,05	14,74	81,66	7,57	39,31	1,297	-5,403	41,506
	Visc.	M	4	2 795,26	4 504,94	161,16	374,25	9 549,81	1,63	-4 373,11	9 963,62
		J	4	5 305,94	4 815,96	90,77	360,90	9 805,98	-0,06	-2 357,34	12 969,20
		O	4	5 017,34	3 875,18	77,24	1 654,59	9 404,34	0,23	-1 148,95	11 183,60
Ni (mg/kg)	Musc.	M	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		J	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	M	4	8,421	11,494	136,49	0,792	25,397	1,489	-9,869	26,71
		J	4	1,582	0,938	59,31	0,773	2,900	1,076	0,089	3,075
		O	4	2,955	2,102	71,13	1,078	5,967	1,190	-0,390	6,300
Pb (mg/kg)	Musc.	M	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		J	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	M	4	4,38	4,29	97,95	0,94	10,66	1,38	-2,45	11,21
		J	4	3,57	3,24	90,99	< LD	7,37	0,13	-1,60	8,73
		O	4	5,22	5,65	108,31	0,98	12,93	0,92	-3,78	14,22

Tabla AXXII.5. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Vieja (*Aequidens tetramerus*) respecto a los meses de muestreo (**continuación...**)

Metal	Parte	Mes	N	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
										Inferior	Superior
Zn (mg/kg)	Musc.	M	4	53,44	40,45	75,70	25,30	113,49	1,53	-10,93	117,80
		J	4	34,92	2,68	7,67	31,50	37,33	-0,58	30,66	39,18
		O	4	37,76	4,26	11,29	35,54	44,15	1,63	30,98	44,54
	Visc.	M	4	105,12	38,59	36,71	59,86	148,78	-0,08	43,72	166,52
		J	4	106,88	16,69	15,62	88,94	129,28	0,64	80,32	133,43
		O	4	121,43	15,43	12,70	104,79	142,05	0,61	96,88	145,97
Hg (µg/kg)	Musc.	M	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		J	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		O	4	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	M	4	318,1	508,4	159,85	18,9	1075,6	1,6	-490,9	1127,0
		J	4	405,6	513,5	126,60	29,0	1151,1	1,3	-411,5	1222,8
		O	4	339,4	323,3	95,26	< LD	774,7	0,7	-175,1	853,9

N: tamaño de la muestra

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

M: Mayo

J: Julio

O: Octubre

Tabla AXXII.6. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Vieja (*Aequidens tetramerus*) respecto a los sitios de muestreo

Metal	Parte	Sitio	N	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media ($p < 0,05$)	
										Inferior	Superior
Ba (mg/kg)	Musc.	EN	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		RI	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	EN	3	96,1	166,5	173,21	< LD	288,4	1,2	-317,5	509,8
		ES	3	37,7	65,2	173,21	< LD	113,0	1,2	-124,4	199,7
		L	3	85,6	90,0	105,07	< LD	179,4	0,3	-137,9	309,1
		RI	3	13,2	22,9	173,21	< LD	39,7	1,2	-43,7	70,2
Cr (mg/kg)	Musc.	EN	3	0,672	1,164	173,21	< LD	2,016	1,225	-2,219	3,563
		ES	3	0,243	0,421	173,21	< LD	0,729	1,225	-0,803	1,289
		L	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		RI	3	0,245	0,425	173,21	< LD	0,736	1,225	-0,810	1,301
	Visc.	EN	3	2,075	1,903	91,71	< LD	3,739	-0,655	-2,653	6,803
		ES	3	1,164	1,262	108,42	< LD	2,506	0,438	-1,972	4,300
		L	3	1,098	1,902	173,21	< LD	3,295	1,225	-3,627	5,824
		RI	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
Cu (mg/kg)	Musc.	EN	3	0,164	0,149	90,66	< LD	0,290	-0,760	-0,205	0,533
		ES	3	3,496	5,003	143,10	0,102	9,242	1,165	-8,932	15,925
		L	3	0,034	0,058	173,21	< LD	0,101	1,225	-0,111	0,179
		RI	3	1,016	0,661	65,06	0,289	1,581	-0,733	-0,626	2,658
	Visc.	EN	3	13,059	1,229	9,41	12,183	14,463	1,116	10,007	16,110
		ES	3	10,134	4,233	41,77	5,290	13,122	-1,127	-0,382	20,650
		L	3	12,140	7,620	62,77	5,903	20,634	0,860	-6,790	31,070
		RI	3	19,033	21,553	113,24	5,759	43,901	1,216	-34,508	72,573
Fe (mg/kg)	Musc.	EN	3	21,33	18,22	85,41	2,89	39,31	-0,08	-23,92	66,57
		ES	3	13,87	9,83	70,86	7,73	25,20	1,21	-10,54	38,27
		L	3	7,30	1,50	20,55	5,68	8,65	-0,55	3,57	11,03
		RI	3	15,37	4,78	31,13	10,08	19,39	-0,79	3,49	27,26
	Visc.	EN	3	6 338,85	5 004,34	78,95	563,99	9 404,34	-1,22	-6 092,63	18 770,30
		ES	3	4 051,18	5 006,94	123,59	692,98	9 805,98	1,17	-8 386,74	16 489,10
		L	3	4 473,50	4 396,82	98,29	1 862,04	9 549,81	1,22	-6 448,81	15 395,80
		RI	3	2 627,85	3 914,91	148,98	360,90	7 148,39	1,22	-7 097,33	12 353,00
Ni (mg/kg)	Musc.	EN	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		RI	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--

Tabla AXXII.6. Estadísticos de la concentración (base seca) de metales pesados en Vieja (*Aequidens tetramerus*) respecto a los sitios de muestreo (**continuación...**)

Metal	Parte	Sitio	N	Media	DE	CV (%)	Mínimo	Máximo	Sesgo Estándar	Intervalo de confianza de la media (p < 0,05)	
										Inferior	Superior
Ni (mg/kg)	Visc.	EN	3	2,614	2,908	111,25	0,792	5,967	1,211	-4,609	9,837
		ES	3	1,984	0,911	45,93	1,078	2,900	0,037	-0,279	4,247
		L	3	3,130	2,103	67,20	1,574	5,523	1,066	-2,095	8,355
		RI	3	9,551	13,750	143,96	0,773	25,397	1,203	-24,605	43,707
Pb (mg/kg)	Musc.	EN	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		RI	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	EN	3	6,94	5,28	76,06	2,97	12,93	1,04	-6,17	20,05
		ES	3	3,77	3,27	86,77	0,98	7,37	0,74	-4,36	11,90
		L	3	6,20	4,35	70,11	1,97	10,66	0,16	-4,60	17,01
		RI	3	0,64	0,56	86,69	< LD	0,99	-1,21	-0,74	2,03
Zn (mg/kg)	Musc.	EN	3	33,65	9,61	28,55	25,30	44,15	0,68	9,79	57,52
		ES	3	62,12	44,50	71,64	35,54	113,49	1,22	-48,43	172,67
		L	3	35,86	1,82	5,07	34,10	37,74	0,22	31,34	40,38
		RI	3	36,53	0,82	2,24	35,62	37,21	-0,83	34,49	38,56
	Visc.	EN	3	99,90	18,13	18,14	88,94	120,82	1,22	54,87	144,93
		ES	3	123,47	23,07	18,69	103,60	148,78	0,71	66,15	180,79
		L	3	131,08	10,19	7,78	121,90	142,05	0,54	105,76	156,39
		RI	3	90,11	26,20	29,08	59,86	105,68	-1,22	25,02	155,20
Hg (µg/kg)	Musc.	EN	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		ES	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		L	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
		RI	3	< LD	--	--	< LD	< LD	--	--	--
	Visc.	EN	3	506,3	579,3	114,42	29,7	1151,1	0,8	-932,8	1945,4
		ES	3	242,4	93,1	38,42	148,0	334,2	-0,1	11,0	473,7
		L	3	394,6	592,2	150,09	< LD	1075,6	1,2	-1076,6	1865,8
		RI	3	274,2	433,5	158,09	18,9	774,7	1,2	-802,6	1351,0

N: tamaño de la muestra

DE: Desviación estándar

CV: Coeficiente de variación

EN: Estación Norte

ES: Estación Sur

L: Laguna de Petroindustrial

RI: Rio Itaya

ANEXO XXIII

MATRICES DE CORRELACIÓN ENTRE METALES PESADOS PRESENTES EN PECES

Mediante la opción “Multiple variable analysis” del programa Statgraphics se determinó el coeficiente de correlación lineal de Pearson para los metales presentes en las muestras de peces. Se consideraron los casos completos es decir aquellos elementos que presentaron valores superiores al límite de detección en las tres fechas de muestreo en cada uno de los sitios.

El coeficiente de correlación lineal de Pearson es una medida de la fuerza de relación lineal entre las variables y toma valores entre -1 y +1; también se determinó el valor-p que es una medida de la significancia estadística de las correlaciones; un valor-p menor a 0,05 indica una correlación estadísticamente significativa a un nivel confianza mayor al 95 %.

A continuación se reportan las matrices de correlación para cada una de las especies en estudio tanto en los músculos como en las vísceras de los cuatro sitios de muestreo.

Matrices de correlación entre metales pesados en Guanchiche (*Hoplias malabaricus*)

Únicamente el Fe y el Zn en la Laguna de Petroindustrial constituyeron casos completos para el análisis de correlación, los elementos restantes presentan valores bajo el LD. En los demás sitios no se encontraron casos completos por la ausencia de ejemplares durante la captura en uno o varios de los meses de muestreo. La matriz de correlación en músculos de Guanchiche se presenta en la Tabla AXXIII.1.

Tabla AXXIII.1. Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) de la Laguna de Petroindustrial

METAL		Fe	Zn
Fe	r	1,000	--
	valor-p	0,000	--
Zn	r	0,504	1,000
	valor-p	0,664	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

En las vísceras de Guanchiche se obtuvieron seis metales que presentaron casos completos, todos estos pertenecientes a la Laguna de Petroindustrial. La matriz de correlación con el factor de correlación y el valor-p (nivel de confianza) se presenta en la Tabla AXXIII.2.

De la Tabla AXXIII.2 se ve que todos los elementos en la Laguna de Petroindustrial presentan correlaciones negativas con el Hg; todas las correlaciones restantes son positivas a excepción del cobre con el Zn; ninguno de los pares correlacionados presenta un valor-p menor al 0,05.

Tabla AXXIII.2. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Guanchiche (*Hoplias malabaricus*) de la Laguna de Petroindustrial

METAL		Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Hg
Cu	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Fe	r	0,557	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,623	0,000	--	--	--	--
Ni	r	0,956	0,777	1,000	--	--	--
	valor-p	0,190	0,433	0,000	--	--	--
Pb	r	0,826	0,929	0,955	1,000	--	--
	valor-p	0,382	0,242	0,192	0,000	--	--
Zn	r	-0,124	0,755	0,173	0,457	1,000	--
	valor-p	0,921	0,456	0,889	0,697	0,000	--
Hg	r	-0,928	-0,827	-0,997	-0,976	-0,254	1,000
	valor-p	0,243	0,381	0,053	0,139	0,836	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

Matrices de correlación entre metales pesados presentes en Carachama (*Squamata emarginatus*)

Los ejemplares de Carachama se encontraron únicamente en la Estación Norte y en la Estación Sur, por lo que no se obtuvieron matrices de correlación para la Laguna de Petroindustrial ni para el Rio Itaya. A continuación se reporta las matrices de correlación para los elementos que presentaron valores superiores al LD en los tres meses de muestreo y que constituyen los casos completos.

En los músculos de Carachama se obtuvieron tres casos completos que corresponden a los elementos cobre, hierro y zinc; la matriz de correlación lineal entre estos tres metales se presenta en la Tabla AXXIII.3 no existe ningún par correlacionado que presente un nivel de confianza superior al 95 %.

Tabla AXXIII.3. Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Carachama (*Squamata emarginatus*) de la Estación Norte

METAL		Cu	Fe	Zn
Cu	r	1,000	--	--
	valor-p	0,000	--	--
Fe	r	-0,563	1,000	--
	valor-p	0,619	0,000	--
Zn	r	0,587	0,339	1,000
	valor-p	0,601	0,780	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

En la Tabla AXXIII.4 se presenta la correlación para los siete metales pesados que presentaron casos completos en las muestras de Carachama de la Estación Norte.

Casi todos los metales de La Tabla AXXIII.4a excepción del Cr, presentan una correlación negativa con el Pb. El Cu presenta correlaciones negativas con el Cr y el Zn, las correlaciones restantes son positivas, aunque ninguna presenta un nivel de confianza superior al 95 %.

Tabla AXXIII.4. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Carachama (*Squamata emorginatus*) de la Estación Norte

METAL		Ba	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Ba	r	1,000	--	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--	--
Cr	r	0,006	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,996	0,000	--	--	--	--	--
Cu	r	0,869	-0,490	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,329	0,674	0,000	--	--	--	--
Fe	r	0,958	0,290	0,692	1,000	--	--	--
	valor-p	0,184	0,812	0,514	0,000	--	--	--
Ni	r	0,923	0,390	0,612	0,994	1,000	--	--
	valor-p	0,252	0,745	0,581	0,067	0,000	--	--
Pb	r	-0,803	0,591	-0,993	-0,600	-0,512	1,000	--
	valor-p	0,406	0,597	0,077	0,590	0,658	0,000	--
Zn	r	0,232	0,974	-0,280	0,499	0,588	0,393	1,000
	valor-p	0,851	0,145	0,819	0,667	0,599	0,743	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

En la Estación Sur la Carachama presenta ocho casos completos, de los cuales dos corresponden a los metales Fe y Zn en los músculos y los seis restantes a los metales en las vísceras. Estos resultados se indican en las Tablas AXXIII.5 y AXXIII.6.

Tabla AXXIII.5. Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Carachama (*Squamata emorginatus*) de la Estación Sur

METAL		Fe	Zn
Fe	r	1,000	--
	valor-p	0,000	--
Zn	r	0,666	1,000
	valor-p	0,536	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

De la Tabla AXXIII.6 se obtuvieron tres casos en los que se puede afirmar con un nivel de confianza del 95 % que existe una correlación lineal y corresponden a los pares Ba-Fe, Ba-Pb y Fe-Pb.

Tabla AXXIII.6. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Carachama (*Squamata emorginatus*) de la Estación Sur

METAL		Ba	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Ba	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Cu	r	0,976	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,140	0,000	--	--	--	--
Fe	r	1,000	0,971	1,000	--	--	--
	valor-p	0,013	0,154	0,000	--	--	--
Ni	r	0,993	0,944	0,996	1,000	--	--
	valor-p	0,074	0,214	0,061	0,000	--	--
Pb	r	-0,999	-0,985	-0,998	-0,987	1,000	--
	valor-p	0,030	0,110	0,044	0,104	0,000	--
Zn	r	0,947	0,994	0,940	0,904	-0,962	1,000
	valor-p	0,208	0,067	0,221	0,282	0,177	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

Matrices de correlación entre metales pesados presente en Vieja (*Aequidens tetramerus*)

Los ejemplares de Vieja se obtuvieron en todos los sitios y fechas de muestreo; en los músculos los metales Fe y Zn constituyeron casos completos de todos los sitios de muestreo, mientras que el Cu presentó casos completos en La Estación Sur y el Río Itaya, de estos metales se obtuvo que el Fe y Zn se correlacionan linealmente y de forma positiva en las muestras de musculas que corresponden a la Estación Sur. Las matrices de correlación de metales en músculos se reportan en las Tablas AXXIII.7, AXXIII.9, AXXIII.11 y AXXIII.13.

En las vísceras se tuvieron seis casos completos en todos los sitios de muestreo y corresponden a los metales Cu, Fe, Ni, Pb, Zn y Hg. Las matrices de correlación se reportan en las Tablas AXXIII.8, AXXIII.10, AXXIII.12 y AXXIII.14. De estas tablas se encontraron cinco pares correlacionados que presentan un valor-p menor a 0,05 y corresponden a los siguientes: Zn-Ni en la Estación Norte; Fe-Hg en la Laguna; y en el Río Itaya los pares Cu-Fe, Cu-Hg, Fe-Hg y Ni-Zn.

Tabla AXXIII.7. Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Vieja (*Aequidens tetramerus*) de la Estación Norte

METAL		Fe	Zn
Fe	r	1,000	--
	valor-p	0,000	--
Zn	r	0,642	1,000
	valor-p	0,556	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AXXIII.8. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Vieja (*Aequidens tetramerus*) de la Estación Norte

METAL		Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Hg
Cu	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Fe	r	0,589	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,599	0,000	--	--	--	--
Ni	r	-0,326	0,572	1,000	--	--	--
	valor-p	0,789	0,612	0,000	--	--	--
Pb	r	-0,196	0,678	0,991	1,000	--	--
	valor-p	0,875	0,526	0,086	0,000	--	--
Zn	r	-0,398	0,507	0,997	0,977	1,000	--
	valor-p	0,739	0,661	0,049	0,136	0,000	--
Hg	r	0,992	0,687	-0,203	-0,068	-0,278	1,000
	valor-p	0,081	0,518	0,870	0,956	0,821	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AXXIII.9. Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Vieja (*Aequidens tetramerus*) de la Estación Sur

METAL		Cu	Fe	Zn
Cu	r	1,000	--	--
	valor-p	0,000	--	--
Fe	correlación	-0,363	1,000	--
	valor-p	0,764	0,000	--
Zn	r	-0,425	0,998	1,000
	valor-p	0,720	0,043	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AXXIII.10. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Vieja (*Aequidens tetramerus*) de la Estación Sur

METAL		Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Hg
Cu	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Fe	r	0,289	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,813	0,000	--	--	--	--
Ni	r	0,785	0,820	1,000	--	--	--
	valor-p	0,425	0,388	0,000	--	--	--
Pb	r	0,642	0,920	0,979	1,000	--	--
	valor-p	0,556	0,257	0,131	0,000	--	--
Zn	r	0,333	-0,806	-0,323	-0,510	1,000	--
	valor-p	0,784	0,403	0,791	0,660	0,000	--
Hg	r	-0,157	0,900	0,488	0,656	-0,984	1,000
	valor-p	0,900	0,287	0,675	0,544	0,115	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AXXIII.11. Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Vieja (*Aequidens tetramerus*) la Laguna de Petroindustrial

METAL		Fe	Zn
Fe	r	1,000	--
	valor-p	0,000	--
Zn	r	0,977	1,000
	valor-p	0,138	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AXXIII.12. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Vieja (*Aequidens tetramerus*) de la Laguna de Petroindustrial

METAL		Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Hg
Cu	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Fe	r	-0,272	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,824	0,000	--	--	--	--
Ni	r	-0,087	0,982	1,000	--	--	--
	valor-p	0,944	0,120	0,000	--	--	--
Pb	r	0,218	0,880	0,953	1,000	--	--
	valor-p	0,860	0,316	0,196	0,000	--	--
Zn	r	0,805	-0,790	-0,661	-0,403	1,000	--
	valor-p	0,404	0,420	0,540	0,736	0,000	--
Hg	r	-0,344	0,997	0,965	0,842	-0,834	1,000
	valor-p	0,777	0,048	0,168	0,363	0,373	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AXXIII.13. Matriz de correlación entre metales pesados en músculos de Vieja (*Aequidens tetramerus*) del Rio Itaya

METAL		Cu	Fe	Zn
Cu	r	1,000	--	--
	valor-p	0,000	--	--
Fe	r	-0,517	1,000	--
	valor-p	0,654	0,000	--
Zn	r	0,833	0,044	1,000
	valor-p	0,374	0,972	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

Tabla AXXIII.14. Matriz de correlación entre metales pesados en vísceras de Vieja (*Aequidens tetramerus*) del Rio Itaya.

METAL		Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Hg
Cu	r	1,000	--	--	--	--	--
	valor-p	0,000	--	--	--	--	--
Fe	r	0,999	1,000	--	--	--	--
	valor-p	0,026	0,000	--	--	--	--
Ni	r	-0,480	-0,444	1,000	--	--	--
	valor-p	0,681	0,707	0,000	--	--	--
Pb	r	0,505	0,540	0,515	1,000	--	--
	valor-p	0,663	0,637	0,656	0,000	--	--
Zn	r	0,519	0,484	-0,999	-0,476	1,000	--
	valor-p	0,653	0,679	0,029	0,684	0,000	--
Hg	r	1,000	1,000	-0,456	0,529	0,495	1,000
	valor-p	0,017	0,009	0,699	0,645	0,670	0,000

N:3; r: Coeficiente de correlación lineal

Todos los pares correlacionados linealmente a un nivel de confianza del 95 %, junto con los respectivos coeficientes de correlación y el valor-p se reportan en la Tabla 3.77.

ANEXO XXIV

EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA TRANSFORMACIÓN A BASE HÚMEDA DE LOS LÍMITES PERMISIBLES DE METALES PESADOS EN PECES

La ecuación AXIX.3, que relaciona la concentración en bases seca y base húmeda, se empleó para transformar el límite máximo permisible dado por Mol et al. (2010) para el Cu y el Zn en base seca a base húmeda (p. 211). A partir de los datos de humedad de las Tablas 3.52 a 3.54 se obtuvo el valor promedio de la humedad en músculos y corresponde a 80,5 %.

La transformación a base húmeda para el límite máximo permisible del Cu se tiene:

$$C_{bh} = 20 * (1 - 0,805) = 3,9 \text{ ppm}$$

y para el Zn:

$$C_{bh} = 50 * (1 - 0,805) = 9,75 \text{ ppm}$$

Estos resultados se reportan en la Tabla 3.78 y se emplean en las Tablas 3.79 y 3.80 para comparar con la concentración media correspondiente a los músculos y vísceras, respectivamente.

ANEXO XXV

**PROMEDIO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LA
CONCENTRACIÓN EN BASE HÚMEDA EN LAS MUESTRAS DE
PECES**

Con el programa Excel y a partir de los datos de las Tablas 3.56 a 3.61, mediante las ecuaciones AXXV.1 y AXXV.2 se obtuvieron la media y desviación estándar. El ejemplo de cálculo se explica a continuación.

$$X_{media} = \frac{\sum X_i}{N} \quad [AXXV.1]$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_{media})^2}{(N-1)}} \quad [AXXV.2]$$

Donde:

X_{media} = media aritmética

X_i = datos de la concentración en base húmeda de las Tablas 3.56 a 3.61

N = número de datos, tamaño de la muestra

S = desviación estándar

Al aplicar las ecuaciones AXXV.1 y AXXV.2 a la concentración de Cu en base húmeda en el músculo de *Squamata emarginatus* de la Estación Norte (EN-C), se tiene:

A partir de los valores 0,16 mg/kg; 0,02 mg/kg y 0,06 mg/kg se obtiene el valor medio de la concentración en base húmeda.

$$X_{media} = \frac{0,16 + 0,02 + 0,06}{3} = 0,08 \text{ mg/kg}(bh)$$

$$S = \sqrt{\frac{(0,16 - 0,08)^2 + (0,02 - 0,08)^2 + (0,06 - 0,08)^2}{(3 - 1)}} = 0,07 \text{ mg/kg}(bh)$$

Los resultados en base húmeda de la media junto a la desviación estándar se reportan en las Tablas 3.79 para los músculos y 3.80 para las vísceras junto a los valores del límite máximo permisible.

ANEXO XXVI

EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA INGESTA DIARIA TOLERABLE DE METALES PESADOS A PARTIR DE BIBLIOGRAFÍA

Los valores de la ingesta tolerable en humanos se obtuvieron de cuatro fuentes bibliográficas: FAO/WHO (2004), el libro “*Present Knowledge in Nutrition*” compilado por Ziegler (1996), FSA (2008) y RIVM (2001). Los datos originales se reportan en la Tabla AXXVI.1. Se realizaron las respectivas transformaciones para unificar las unidades; se consideró un peso corporal (bw) de 60 kg y la semana de siete días; a continuación se muestra el ejemplo de cálculo y en la Tabla 3.81 se reportan los resultados en mg/día:

Para el cadmio el nivel de ingesta tolerable es 0,007 mg/kg de peso corporal en una semana (FAO/WHO, 2004, p. 7); al multiplicar por un peso corporal de 60 kg y dividir para siete días que tiene la semana se obtiene 0,06 mg/día.

$$\text{Ingesta diaria de Cd} = \frac{0,007 \frac{\text{mg}}{\text{kg}(\text{bw})} * 60\text{kg}(\text{bw})}{7\text{días}} = 0,06 \frac{\text{mgCd}}{\text{día}}$$

En el caso de elementos que se tiene el nivel de ingesta tolerable por día, únicamente hay que multiplicar por el peso corporal, así: para el Cu se parte de 0,5 mg/kg de peso corporal por día (FAO/WHO, 2004, p. 69); se multiplicó por los 60 kg de peso corporal (bw) y se obtuvo una ingesta diaria de 30 mg/día.

$$\text{Ingesta diaria de Cu} = 0,5 \frac{\text{mg}}{\text{kg}(\text{bw})} * 60\text{kg}(\text{bw}) = 30 \frac{\text{mgCu}}{\text{día}}$$

Tabla AXXVI.1. Ingesta tolerable de metales pesados

METAL	FAO/WHO (2004)		FSA (2008)		RIVM (2001)		Ziegler (1996)	
	Ingesta tolerable	Frecuencia	Ingesta tolerable	Frecuencia	Ingesta tolerable	Frecuencia	Ingesta tolerable	Frecuencia
Ba	--	--	0,02 mg/kg*	Diaria	20 µg/kg*	diaria	--	--
Cd	0,007 mg/kg*	semanal	1 µg/kg*	Diaria	0,5 µg/kg*	diaria	--	--
Cr	--	--	0,15 mg/kg*	Diaria	5000 µg/kg* (Cr ⁺³)	diaria	50-20 µg	diaria ¹
					5 µg/kg* (Cr ⁺⁶)			
Cu	0,5 mg/kg*	diaria	10 mg	Diaria	140 µg/kg*	diaria	2-3 mg	diaria ²
Fe	0,8 mg/kg*	diaria	--	--	--	--	10-15 mg	diaria ³
Ni	--	--	12 µg/kg*	diaria	50 µg/kg*	diaria	25-35 µg	diaria ⁴
V	--	--	--	--	--	--	10-20 mg	diaria ⁴
Pb	0,025 mg/kg*	semanal	25 µg/kg*	semanal	3,6 µg/kg*	diaria	--	--
Zn	1 mg/kg*	diaria	18-60 mg	diaria	500 µg/kg*	diaria	12-15 mg	diaria ⁵
Hg	0,005mg/kg*	semanal	2 µg/kg*	diaria	2 µg/kg* (orgánico)	diaria	--	--
					0,1 µg/kg* (inorgánico)			

* kg de peso corporal
(FAO/WHO, 2004, pp. 7-72)
(FSA, 2008, pp. 20-129)
(RIVM, 2001, pp. 16-19)

1 (Stoecker, 1996, p. 348)
2 (Linder, 1996, p. 315)
3 (Yip y Dalman, 1996, p. 286)
4 (Nielsen, 1996, pp. 362, 369)
5 (Cousins, 1996, p. 300)

Para aquellos valores en µg/kg se dividió por mil para obtener el resultado en mg/día, así: para el Ba se parte de 20 µg/kg de peso corporal por día (RIVM, 2001, p. 16); se multiplicó por los 60 kg de peso corporal, se dividió para mil y se obtuvo una ingesta diaria de 1,2 mg/día.

$$\text{Ingesta diaria de Ba} = 20 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}(bw)} * \frac{1\text{mg}}{1000\mu\text{g}} * 60\text{kg}(bw) = 1,2 \frac{\text{mgBa}}{\text{día}}$$

ANEXO XXVII

EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA INGESTA DIARIA TOLERABLE A PARTIR DE LA CONCENTRACIÓN EN BASE HÚMEDA EN LAS MUESTRAS DE PECES

Para obtener el promedio de la ingesta diaria de metales pesados en las muestras de peces se usó una hoja electrónica del programa Excel. A a partir de los datos en base húmeda de las Tablas 3.56 a 3.61, se transformaron las concentraciones de cada uno de los elementos al valor de ingesta diaria para lo cual se generó la ecuación AXXVII.1. Se consideró una semana de siete días y una ingesta de 0,4 kg por semana según lo que determinó Webb et al. (2004) para habitantes de la Amazonía ecuatoriana en las riveras del Rio Napo (p. 66); posteriormente, se obtuvo el promedio y la desviación estándar de la ingesta diaria para cada especie en cada sitio, Excel utiliza las ecuaciones AXXVII.2 y AXXVII.3 para obtener la media y desviación estándar, respectivamente. El ejemplo de cálculo se explica a continuación y los resultados se muestran en las Tablas 3.82 y 3.83, para la comparación de músculos y vísceras, respectivamente.

$$\text{Ingesta diaria}_i \text{ del elemento } j = \frac{C_{bh} * 0,4kg}{7 \text{ días}} \quad [\text{AXXVII.1}]$$

$$X_{media} = \frac{\sum X_i}{N} \quad [\text{AXXVII.2}]$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_{media})^2}{(N-1)}} \quad [\text{AXXVII.3}]$$

Donde:

C_{bh} = concentración en base húmeda de las Tablas 3.56 a 3.61.

X_{Media} = media aritmética

X_i = datos individuales de la ingesta diaria que se obtienen con la ecuación AXXVII.1.

N = número de datos, tamaño de la muestra

S = Desviación estándar

Al aplicar la ecuación AXXVII.1 a la concentración de Fe (base húmeda=bh) en el músculo de *Squamata emarginatus* de la Estación Norte (EN-C), se tiene:

A partir de los valores: 3,80 mg/kg; 9,32 mg/kg y 1,83 mg/kg se obtiene el valor de ingesta diaria para cada uno de estos valores.

$$\text{Ingesta diaria}_1 \text{ de Fe} = \frac{3,80 \frac{\text{mg}}{\text{Kg}(\text{bh})} * 0,4\text{kg}(\text{bh})}{7\text{días}} = 0,22 \frac{\text{mgFe}}{\text{día}}$$

$$\text{Ingesta diaria}_2 \text{ de Fe} = \frac{9,32 \frac{\text{mg}}{\text{Kg}(\text{bh})} * 0,4\text{Kg}(\text{bh})}{7\text{días}} = 0,53 \frac{\text{mgFe}}{\text{día}}$$

$$\text{Ingesta diaria}_3 \text{ de Fe} = \frac{1,83 \frac{\text{mg}}{\text{Kg}(\text{bh})} * 0,4\text{Kg}(\text{bh})}{7\text{días}} = 0,10 \frac{\text{mgFe}}{\text{día}}$$

Posteriormente, mediante Excel se obtuvieron el promedio y la desviación estándar:

Al aplicar las ecuaciones AXXVII.2 y AXXVII.3 a los datos anteriores se obtiene, respectivamente:

$$X_{\text{media}} = \frac{0,22 + 0,53 + 0,10}{3} = 0,28 \frac{\text{mgFe}}{\text{día}}$$

$$S = \sqrt{\frac{(0,22 - 0,28)^2 + (0,53 - 0,28)^2 + (0,10 - 0,28)^2}{(3 - 1)}} = 0,22 \frac{\text{mgFe}}{\text{día}}$$

Los resultados de la media junto a la desviación estándar se reportan en la Tabla 3.82 para los músculos y en la Tabla 3.83 para las vísceras junto a los valores de ingesta diaria tolerable que se usaron para comparación.

ANEXO XXVIII

CÁLCULO DEL ÍNDICE DE POLUCIÓN POR METALES PESADOS EN PECES

El procedimiento que se explica a continuación para determinar el índice de polución por metales pesados (IPM) en muestras de peces se basa en el desarrollo del IPM que realiza Teodorovic et al. (2000).

La determinación del IPM requiere el uso de valores de referencia o valores norma; en el presente caso se usaron los valores de las referencias bibliográficas para la ingesta diaria que se reporta en las Tablas 3.82 y 3.83.

El IPM se construye a partir de la suma de las razones de la concentración de cada uno de los metales con respecto a un valor de referencia. El logaritmo de esta sumatoria constituye el IPM y si este valor es superior a 1 se puede calificar al ecosistema acuático como “contaminado” (Teodorovic et al., 2000, p. 59). Debido a que se obtuvieron los valores de referencia para la ingesta diaria de todos los elementos, se utilizaron los datos de ingesta diaria promedio que se reportan en las Tablas 3.82 y 3.83.

El IPM se define como:

$$IPM = \log \sum_{i=1} \frac{X_{media_i}}{Ref_i} \quad [AXXVII.1]$$

Donde:

IPM= Índice de polución por metales

X_{media_i} = promedio de la ingesta diaria del metal i

Ref_i = valor de referencia de ingesta diaria para el metal i

Mediante Excel y los datos de las Tablas 3.82 y 3.83 se obtuvieron los valores de IPM que se reportan en las Tablas 3.84 y 3.85 para lo cual se usó la ecuación AXXVII.1. A continuación se explica el ejemplo de cálculo para las vísceras de Carachama correspondiente a la Estación Norte (EN-C).

A partir de los valores de ingesta diaria de los diez metales bajo estudio que se indican en la Tabla 3.83 se toman los siguientes datos para la Carachama en la Estación Norte:

Ba= 3,69 mg/día; Cd=0,0 mg/día; Cr=0,050 mg/día; Cu=0,229 mg/día; Fe=92,461 mg/día; Ni=0,068 mg/día; V=0,0 mg/día; Pb=0,076 mg/día; Zn=0,932 mg/día; Hg=2,30 µg/día.

De la misma Tabla 3.83 se tomó los valores de ingesta diaria recomendada:

Ba= 1,2 mg/día; Cd=0,03 mg/día; Cr=0,2 mg/día; Cu=3 mg/día; Fe=15 mg/día; Ni=0,035 mg/día; V=20 mg/día; Pb=0,21 mg/día; Zn=15 mg/día; Hg=43 µg/día.

Con estos valores se encontró la suma de las razones:

$$\sum_{i=1} \frac{X_{media_i}}{Ref_i} = \frac{3,69}{1,2} + \frac{0,0}{0,03} + \frac{0,05}{0,2} + \frac{0,229}{3} + \frac{92,461}{15} + \frac{0,068}{0,035} + \frac{0,0}{20} + \frac{0,076}{0,21} + \frac{0,032}{15} + \frac{2,30}{43}$$

Esto genera el siguiente resultado adimensional:

$$\sum_{i=1} \frac{X_{media_i}}{Ref_i} = 11,986$$

Al aplicar este resultado a la ecuación AXXVII.1 se tiene:

$$IPM = \log 11,968 = 1,08$$

Este valor se reporta en la Tabla 3.85.

ANEXO XXIX

**CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN MÚSCULOS,
VÍSCERAS E HÍGADO DE GUANCHICHE EN LA LAGUNA**

Tabla AXXIX.1. Peso de muestra usado para la digestión ácida

PARTE	MAYO	JULIO	OCTUBRE
Músculo	0,2513	0,2516	0,2522
Vísceras	0,2499	0,2559	0,2505
Hígado	0,2568	0,2511	0,2517

Tabla AXXIX.2. Resultado de las determinaciones analíticas

Parte	MES	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	V (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Hg (µg/L)
Músculo	M	< 0,1	<0,001	0,008	0,021	0,120	0,015	< 0,1	0,02	0,334	5,1
	J	< 0,1	<0,001	<0,001	0,050	0,146	0,011	< 0,1	0,01	0,318	3,1
	O	< 0,1	<0,001	<0,001	0,012	0,096	0,013	< 0,1	0,01	0,347	5,7
Vísceras	M	< 0,1	<0,001	0,008	0,147	11,39	0,004	< 0,1	0,02	1,02**	2,9
	J	< 0,1	<0,001	<0,001	0,105	6,43	0,006	< 0,1	0,04	1,16**	4,9
	O	< 0,1	<0,001	<0,001	0,075	3,16	0,020	< 0,1	0,01	0,91**	0,4
hígado	M	< 0,1	<0,001	0,010	0,550	4,98*	0,005	< 0,1	0,01	0,88**	5,4
	J	< 0,1	<0,001	<0,001	0,235	3,69*	0,004	< 0,1	< 0,01	4,32	3,4
	O	< 0,1	<0,001	<0,001	0,251	4,67*	0,016	< 0,1	0,04	0,85**	5,4
BR	M	< 0,1	<0,001	<0,001	0,016	0,046	<0,001	< 0,1	< 0,01	0,062	< 0,1
	J	< 0,1	<0,001	<0,001	0,030	0,034	<0,001	< 0,1	< 0,01	0,106	0,8
	O	< 0,1	<0,001	<0,001	0,018	0,030	<0,001	< 0,1	< 0,01	0,125	0,2

M: mayo

J: Julio

O: Octubre

BR: Blanco de reactivo

* Dilución 1/20

** Dilución 1/10

ANEXO XXX

CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE DESVIACIÓN EN MUESTRAS DE AGUA Y SEDIMENTOS

El porcentaje de desviación sirve para determinar el grado de concordancia entre dos valores, es decir indica la exactitud y precisión de un valor numérico con respecto a otro y se obtiene al determinar la diferencia relativa de los dos datos (Hamilton y Simpson, 1988, pp. 2-3).

Para el caso de la concentración de Fe en el agua que se reporta en la Tabla 3.115, se tiene que la muestra de código L-FA tiene un valor de 0,287 mg/L según EPN; la CEEA reporta un valor de 0,266 mg/L; la diferencia relativa como porcentaje de desviación se calcula con la ecuación AXXX.1.

$$\% \text{ desviación} = \frac{\text{valor mayor} - \text{valor menor}}{\text{valor mayor}} * 100 \quad [\text{AXXX.1}]$$

Al aplicar la ecuación AXXX.1 a los datos de Fe se tiene:

$$\% \text{ desviación} = \frac{0,287 - 0,266}{0,287} * 100 = 7,3 \%$$

Estos resultados se reportan en la Tabla 3.117.

El cálculo del porcentaje de desviación en los sedimentos se realizó de forma similar mediante la ecuación AXXX.1. Los resultados se muestran en la Tabla 3.120.

ANEXO XXXI

CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE DESVIACIÓN EN MUESTRAS DE PECES

Tabla AXXXI.1. Resultados de las lecturas en EPN y peso usado para digestión

Muestreo	Código	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Peso de muestra (g)
Primero	INT1	0,019	0,303	< 0,01	< 0,001	0,2509
	BR1	0,016	0,062	< 0,01	< 0,001	
Segundo	INT2	0,017	0,398	< 0,01	< 0,001	0,2501
	INT3	0,017	0,337	< 0,01	< 0,001	0,2550
	BR2	0,03	0,106	< 0,01	< 0,001	
Tercero	INT4	0,025	0,441	0,01	< 0,001	0,2530
	BR3	0,018	0,125	< 0,01	< 0,001	

BR: Blanco de reactivo

De las determinaciones de metales en la EPN se obtuvieron las concentraciones en peces en mg/L y se reportan en la Tabla AXXXI.1. Para encontrar el porcentaje de desviación, estos datos se transformaron a las mismas unidades que reportó el laboratorio de Nestlé, así el Cu y Zn se transformaron a mg/100 g y los elementos Pb y Cd a mg/kg (ppm), estos resultados se reportan en la Tabla 3.124 y el ejemplo de cálculo se explica a continuación.

Los datos correspondientes al Zn son 0,303 mg/L; 0,062 mg/L para el blanco de reactivo y 0,2509 g de muestra para INT1. Al aplicar la ecuación AXIX.1 se obtiene el resultado en mg/kg.

$$C_{bs} = \frac{(0,303 - 0,062) * 25}{0,2509} = 24,01 \text{ mg/Kg}$$

El resultado (24,01 mg/kg) se divide para 10 y se obtiene 2,40 mg/100g. Estos resultados se presentan en la Tabla 3.124. El cálculo para el Cu es similar.

El Pb y Cd se obtienen directamente de la ecuación AXIX.1 para aquellos datos

inferiores al límite de detección se utilizaron los valores del LD de la Tabla 3.63.

Finalmente el porcentaje de desviación se obtiene de los datos de la Tabla 3.124 al aplicar la ecuación AXXX.1 de la misma manera que se realizó para las muestras de agua y sedimentos en el ejemplo de cálculo del Anexo XXX. Los resultados del porcentaje de desviación en peces se reportan en la Tabla 3.125.