



**UNIVERSIDAD DE ESPECIALIDADES ESPÍRITU SANTO**

**FACULTAD DE ARTES LIBERALES Y CIENCIAS DE LA  
EDUCACIÓN**

**ANÁLISIS DE LAS CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS E  
HIDROCARBUROS EN EL PERÍODO 2015-2016 EN SEDIMENTO DE LA  
ZONA INTERMAREAL DE SANTA ELENA Y MANABÍ, ECUADOR.**

**TRABAJO DE TITULACIÓN QUE SE PRESENTA COMO REQUISITO  
PREVIO A OPTAR EL GRADO DE INGENIERÍA EN GESTIÓN AMBIENTAL**

**AUTOR:**

**RUTH CABRERA IDROVO**

**TUTOR:**

**MARITZA CÁRDENAS CALLE**

**SAMBORONDÓN, MAYO, 2017**

**Análisis de las concentraciones de metales pesados e hidrocarburos en el período  
2015-2016 en sedimento de la zona intermareal de Santa Elena y Manabí,  
Ecuador.**

**Ruth C. Cabrera Idrovo**

Universidad de Especialidades Espíritu Santo, Samborondón – Ecuador Facultad de  
Artes Liberales. Escuela de Ciencias Ambientales. Edificio F, Universidad Espíritu  
Santo, Km. 2.5 Vía Puntilla Samborondón.

**Resumen**

A nivel mundial, el sedimento en las zonas costeras ha tenido un aumento de contaminantes debido a las actividades antrópicas que se desarrollan. El objetivo de la esta investigación fue determinar la variación de las concentraciones de TPH, Hg, Pb y Cd y sus fluctuaciones espacio-temporales en seis sitios de dos localidades: Santa Elena y Manabí durante el 2015 y 2016, incluyendo áreas protegidas y áreas con mayor intervención humana. Se muestrearon los sedimentos de cada sitio a través de muestras compuestas obtenidas en los litorales rocosos de la zona intermareal. Las muestras fueron analizadas a través de espectrofotometría y cromatografía de gases. Para determinar diferencias significativas se utilizó la prueba no paramétrica Kruskal Wallis. Las mayores concentraciones de hidrocarburos se registraron en Playa Prieta de Manabí. Respecto a metales pesados, estos presentaron mayores niveles en La Lobería y La Chocolatera de Santa Elena con relación a los demás sitios. El plomo registró los valores más altos en relación a los metales. Nos se encontraron diferencias significativas de los contaminantes entre los meses de estudio, nivel de protección del área y épocas climatológicas. Sin embargo, hay evidencias de presencia de contaminantes por hidrocarburos y metales pesados en áreas protegidas como REMACOPSE y los sitios Playa Los Frailes y Playa Prieta (PNM).

**Palabras claves:** Contaminantes persistentes, toxicidad, litorales rocosos, normativa ambiental, área protegida.

## Abstract

At the global level, sediment in the coastal zones has had an increase of pollutants due to the anthropic activities that are developed. The objective of this research was to determine the variation of TPH, Hg, Pb and Cd concentrations and their spatio-temporal fluctuations in six sites of two locations: Santa Elena and Manabí during 2015 and 2016, including protected areas and areas with Greater human intervention. The sediments of each site were sampled through composite samples obtained on the rocky shores of the intertidal zone. The samples were analyzed by spectrophotometry and gas chromatography. Kruskal Wallis nonparametric test was used to determine significant differences. The highest concentrations of hydrocarbons were registered in Playa Prieta de Manabí. Regarding heavy metals, these presented higher levels in La Lobería and La Chocollatera de Santa Elena in relation to the other sites. Lead had the highest values in relation to metals. We found significant differences of the pollutants between the study months, the protection level of the area and climatological times. However, there is evidence of contamination by hydrocarbons and heavy metals in protected areas such as REMACOPSE and Playa Los Frailes and Playa Prieta (PNM).

**Keywords:** Persistent pollutants, toxicity, rocky coastlines, environmental regulations, protected area.

## **Introducción**

Los metales pesados son contaminantes tóxicos no degradables (Mathivanan & Rajaram, 2014). Estos componentes están presentes en el ambiente de forma natural por deposición atmosférica directa o erosión geológica y por varias actividades antropogénicas, como la industrialización, la combustión, procesos de fundición, tráfico vehicular, minería, escurrimientos agrícolas, actividad petrolera, la descarga de residuos industriales depositados en sedimentos marinos como sumideros entre otros (Khan, 2017; Parra, 2014). Estos desechos pueden afectar la pérdida de diversidad de especies bentónicas, reducción de tamaño y disminución tasa de reproducción.

Por otra parte, cada sistema marino costero tiene características particulares que afectan el comportamiento de estos compuestos contaminante (Ramos, Bastidas, & García, 2012) y estos fácilmente pueden ingresar al sistema acuático influenciado por algunas variables como la temperatura, esorrentía en época lluviosa, de zonas altas a zonas bajas, textura del sedimento y transporte físico por la acción de la marea y olas. (Vignesh, Dahms, Muthukumar, Vignesh, & James, 2016).

Entre los metales pesados, algunos son nutrientes necesarios para la vida en cantidades traza como micronutrientes esenciales tales como hierro (Fe) y zinc (Zn) (Galán & Romero, 2008). Sin embargo, en concentraciones altas a extremas pueden representar sustancias venenosas para organismos acuáticos (Aldoghachi, Jasim, Motior, & SofianAzirun, 2016). Además de que constituyen un riesgo serio para el ambiente, ya que son sustancias con una gran estabilidad química ante los procesos de biodegradación. Los seres vivos son incapaces de metabolizarlos, generándose una contaminación por bioacumulación y un efecto multiplicador en la concentración del contaminante en la cadena trófica llamado biomagnificación. A causa de su elevada

afinidad química por las proteínas, sus altos niveles de toxicidad se logran absorber eficientemente a través de las membranas biológicas (Mancera-Rodríguez & Álvarez-León, 2006).

A nivel mundial, el sedimento en las zonas costeras ha tenido un aumento significativo de contaminación e impactos directos resultado del incremento de las actividades antrópicas, en particular en las regiones vulnerables como son los países en vías de desarrollo. La acumulación de contaminantes en los ecosistemas costeros degrada la calidad ambiental y agotan la capacidad de filtración y auto-purificación del medio ambiente (Vignesh, Dahms, Muthukumar, Vignesh, & James, 2016).

A menudo metales como: arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo son considerados como indicadores de la influencia antropogénica en el medio marino y al no ser esenciales significan un riesgo potencial al ambiente (Khan et al., 2017). El cadmio (Cd), plomo (Pb) y el mercurio (Hg) son los metales más nocivos que están asociados al impacto industrial y que representan una amenaza a la salud (Mancera-Rodríguez. & Álvarez-León., 2006).

Estudios realizados en México demuestran niveles de riesgo para la salud humana por metales pesados en los organismos de fuentes hidrológicas. Villanueva & Vázquez (2005), encontraron elevados niveles de cadmio, cromo, plomo y níquel en sedimentos y tejido muscular de peces y crustáceos teniendo efectos toxicológicos negativos.

En Ecuador, análisis ecotoxicológicos han permitido conocer las concentraciones de mercurio y cadmio en especies de peces de interés comercial como el Dorado (*Coryphaena hippurus*) que se consume en la ciudad de Manta. Los mismos se encontraron por debajo de los límites establecidos como no permisibles para el consumo humano por organismos especializados como la FDA (Food and Drug

Administration) de los Estados Unidos señalan un contenido máximo permisible para cadmio es 0.1 µg/kg peso fresco, la OMS (Organización Mundial de la Salud) señala un valor máximo de 0,1 mg/kg peso fresco y para la UE (Unión Europea) un máximo para esta especie de 0,1 mg/kg. Mientras que, para la Legislación de metales pesados en USA establece un contenido máximo para mercurio 1 ppm de CH<sub>3</sub>Hg en porción comestible (Villarreal de la Torre, Sánchez Moreira, & Cañarte Pi, 2016).

Otro contaminante persistente son los hidrocarburos totales de petróleo (TPH sus siglas en inglés) los que se liberan en el medio marino tanto por filtraciones naturales así como por actividades antropogénicas relacionadas con la perforación, la fabricación, el almacenamiento y el transporte de petróleo crudo y productos derivados (Gong et al., 2014).

Comúnmente, la toxicidad de los hidrocarburos es asociada a su parte más soluble, la cual corresponde a los compuestos aromáticos (Ramos et al., 2012). En el proceso de degradación de hidrocarburos en el mar, sus elementos más densos se precipitan hacia el sedimento, requiriendo más de tres años para la recuperación del ecosistema, los cuales son fatales para los organismos móviles y sésiles que habitan. Además se conoce que los individuos afectados por estos componentes químicos que sobreviven, no son aptos para el consumo humano (Chalén, 2010).

Bajo el Proyecto ODEPLAN del INP, estudios realizados en el litoral ecuatoriano, en el año 2003, aseveran que las diferentes fuentes de contaminación abarcan la intensificación de todo tipo de actividad en la zona costera adicional a las aportaciones de las alteraciones por parte de las cuencas hidrográficas que desembocan al mar. Además, las actividades están relacionadas con el tráfico marino costero; de pesca y maniobras de adquisición de combustible (Chalén, 2010).

Las costas rocosas, al ser zonas altamente productivas, con elevados valores ecológicos y económicos, pueden verse afectadas por una variedad de actividades antropogénicas. Estas varían desde la recolección de alimentos de subsistencia, la eliminación directa no reglamentada de aguas residuales parcialmente o no tratadas de las industrias, derrames accidentales hasta con desechos de minería hasta ocasionales derrames catastróficos de petróleo pueden causar contaminación ecosistemas acuáticos (Crowe, Thompson, Bray, & Hawkins, 2000).

El propósito de la investigación fue determinar la variación de la concentración de cadmio, plomo y mercurio e hidrocarburos totales de petróleo y sus fluctuaciones espacio-temporales registrados en la zona intermareal en seis sitios de las provincias de Santa Elena y Manabí en el periodo 2015-2016 para su manejo ambiental.

## **Fundamentación teórica**

### **Metales pesados**

Los metales pesados son elementos propios de la naturaleza, cuyo peso molecular es alto, razón por la que se encuentran en cantidades ínfimas y útiles como oligoelementos para los procesos bioquímicos de los seres vivos (Castro & Valdés, 2012). Pero, si éstos sobrepasan el rango establecido por la legislación ambiental con un rango de 0.1 mg/kg a 19 mg/kg, según la normativa ecuatoriana (y que normalmente derivan de fuentes antrópicas), pueden tener consecuencias negativas sobre la salud humana y el ambiente (Eróstegui, 2012). Este autor manifiesta que los riesgos dependen de la vía de exposición, dosis de ingesta y naturaleza química; sin embargo, en términos generales, para la salud del consumidor incluyen alteraciones o daño irreversible al sistema nervioso central, médula ósea, riñón (especialmente el área tubular de las nefronas) o disfunciones hormonales severas.

Estos metales pesados tóxicos crean serios problemas ambientales debido a sus largas semividas biológicas y su naturaleza no biodegradable. Es muy difícil eliminarlos completamente del medio ambiente una vez que entran en él. El agua, los sedimentos y la biota son depósitos metálicos básicos en el medio acuático (Gbaruko & Fridya 2007, Kumar *et al.*, 2013), que actúan como una posible herramienta para monitorear la calidad de las regiones acuáticas y actuar como indicador de la contaminación por metales pesados (Osman & Kloas 2010).

La calidad de los ecosistemas acuáticos se evalúa principalmente por sus características físico-químicas (Wang *et al.*, 2007), contaminantes de metales pesados y microbianos (Jadoon *et al.*, 2012, Murugan *et al.*, 2012), que ayudan a investigar el estado actual de contaminación metálica. En este sentido, varios trabajos se han llevado a cabo para monitorear las características físico-químicas, el nivel de metales pesados y la contaminación microbiana en los ambientes costeros de la India (Rajaram *et al.*, 2005, y Jonathan *et al.*, 2008).

### **Metales trazas en sedimentos marinos**

Los metales trazas, naturales o antrópicos, se hallan en concentraciones muy pequeñas, expresadas en partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb), y cuyo rango se localiza entre 5 y 200 ppm (Rahmanpour & Ghorghani, 2014). Gao & Li (2012) mencionan que éstos tienden a acumularse en la capa superficial del sedimento, constituyendo el principal reservorio de los metales pesados y potencial peligro sobre la biota marina. Ello depende de la cantidad de materia orgánica y el tamaño de las partículas para dimensionar el grado de impacto que pueden producir.

Gao & Chen-Tung (2012) señalan que los metales trazas pueden clasificarse en cinco categorías según las soluciones capaces de formar en el sedimento: 1) cationes, 2)



metales nativos, 3) oxaniones, 4) halogenuros, 5) organocomplejos. Así pues, de todos los elementos trazas que pueden encontrarse, 17 de ellos resultan tóxicos por su fácil disponibilidad al suelo y a los seres vivos; éstos son el Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl y Zn (Galán & Romero, 2012). Dentro de este grupo se encuentran cadmio, plomo y mercurio que son parte de este artículo.

La movilidad o desplazamiento de los metales pesados depende, además de su especiación química, de factores como pH, disponibilidad de materia orgánica, intercambio de masas de agua, cationes de cambio, y otros minerales. Pese a que estas condiciones se reúnan, su desplazamiento es ínfimo, razón por la que se los considera acumulativos y de difícil remoción en los primeros centímetros del sedimento (Cabral-Oliveira, Mendes, & Pardal, 2015).

### **Toxicidad de los metales pesados en litorales**

La toxicidad de los metales pesados se debe a que al entrar en contacto con la zona marina sufren procesos químicos y físicos que imponen su acumulación persistente en el sedimento, generando consigo la biodisponibilidad. Acosta, Lodeiros, Senior & Martínez (2012) definen a la biodisponibilidad como la libertad que posee un compuesto o una sustancia de estar disuelto en el suelo y habilitado a ser capturado o adsorbido por un organismo; adicionalmente, Gaete, Aránguiz, Cienfuegos & Tejos (2007) considera que éste es una característica relevante para evaluar el grado de letalidad de la sustancia sobre el organismo y sinergia con los órganos receptores. De toda la proporción del oligoelemento, solo una fracción (1/4) suele quedar biodisponible en el medio, y dicha traza puede ser o negativa o indiferente como efecto negativo.

Un metal pesado se considera tóxico cuando su posibilidad de síntesis en el organismo que ingresa es escasa o nula, bioacumulándose entonces en los tejidos o partes blandas del mismo. La sistematización de la actividad agrícola ha hecho que los

metales pesados incluidos en plaguicidas, aleaciones o piezas galvanizadas, se conviertan en una de las principales fuentes de contaminación y deposición (Aldoghachi *et al.*, 2016).

Ramos, Bastidas & García (2012) señalan que la biodisponibilidad de un compuesto se ve afectada por factores físicos como la temperatura, adsorción en partes blandas y secuestro (volumen capturado); asimismo, la influencia de los factores químicos se destaca por la especiación en el equilibrio termodinámico, solubilidad lipídica y coeficientes de la reacción. Todo ello, tiene un efecto directo para el eje biótico sobre todo en las interacciones con la cadena trófica y adaptaciones fisiológicas del ecosistema con sus habitantes. Una vez absorbido por el cuerpo receptor, los metales pesados afectan, en primer lugar, la composición sanguínea, sistema gastrointestinal, y sistema respiratorio y neurológico. Incluso, tiende a repercutir sobre el sistema de relaciones con otras especies y/o individuos o a limitar su función reproductiva, hasta la muerte (Aldoghachi *et al.*, 2016).

El mercurio es uno de los metales pesados más volátiles y se caracteriza por su alta capacidad de conducción de electricidad. Sus usos se dan en el campo de la medicina, agricultura, electrónico, extracción de oro y plata, baterías, lámparas, producción electrolítica de cloro y plaguicidas y fungicidas (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015). Éste al entrar en contacto con el suelo se degrada e inmoviliza la forma insoluble del compuesto, a través de la unión de la materia orgánica, arcillas y azufre (Baird & Cann, 2012).

La toxicidad del mercurio no ha podido evaluarse con exactitud, sin embargo, se conoce que es dañina para la dieta humana en proporciones de 0.4 mg/día y letal/mortal en valores de 150 – 300 mg/día (Skoog *et al.*, 2015). Su ingesta se relaciona con el consumo de pescado, ya que este elemento devenga del proceso reductor del sulfato por

las bacterias en el sedimento, el cual procede en metilmercurio y luego es bioacumulado en los peces. Al final de la cadena trófica, su persistencia puede alcanzar las 20 ppm (Skoog et al., 2015). Para el ser humano, las consecuencias son graves ya que los átomos de mercurio atraviesan el torrente sanguíneo alcanzando los pulmones o desestabilizando el sistema nervioso central, ocasionando sobre la falta de coordinación en las extremidades y/o sentidos del gusto y vista (Baird & Cann, 2012).

El cadmio se obtiene como subproducto del tratamiento metalúrgico del zinc y de plomo, a partir de sulfuro de cadmio y con formación de óxido de cadmio, compuesto altamente tóxico. La acumulación de cadmio en el hombre en el riñón e hígado depende de la intensidad, del tiempo de exposición y del estado óptimo de la función de excreción renal. (Mancera-Rodríguez. & Álvarez-León., 2006).

Otro de los metales a estudiar es el plomo, el cual durante muchos años se ha empleado en baterías plomo-ácido y que, actualmente, se aplica en fontanería, soldaduras de plomo y estaño. Este metal proviene explícitamente de las pinturas, como pigmento y recubrimiento para evitar la corrosión en acero y hierro, o aditivo del combustible para automóviles (Housecroft & Sharpe, 2006).

La absorción del plomo en el organismo depende de las propiedades físicas, químicas y el tamaño de las partículas. Usualmente éstas son insolubles en la sangre y pasan por todo el torrente hasta alcanzar el estómago e intestino; pero existen proporciones muy pequeñas que se absorben con facilidad y se evidencian con síntomas físicos en el cuerpo receptor (Spiro & Stigliani, 2004). Los efectos se asocian a deficiencia de hierro-profirina en concentraciones inferiores a 5 micras, afectando el sistema auditivo y/o desarrollo mental en menores de edad (Acedo, Peinado, Mocanu, & Rodríguez, 2017). La dosis letal absorbida de plomo para todo organismo vivo es de 0,5

g/día y la intoxicación crónica es de 0.05 mg/día (García, Calvo, Founaud, Romero, & Rello, 2016).

El cadmio y plomo se acumulan en tejidos humanos, especialmente como riñón y pulmón, alterando sus funciones básicas y provocando efectos tóxicos como neumonía, disfunción renal y enfisemas hasta algunos tipos de cáncer relacionados con el aparato reproductor masculino (Mancera-Rodríguez. & Álvarez-León., 2006). El valor promedio a la que el cadmio es letal para todo organismo vivo es 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  por día (Pérez & Azona, 2012).

### **Hidrocarburos**

Los hidrocarburos totales son una mezcla de compuestos químicos constituidos de hidrógeno y carbono (en mayor proporción), cantidades pequeñas de nitrógeno, azufre y oxígeno, y trazas de metales, que, en ocasiones, tienen comportamiento similar en el suelo y en el agua (Lozada, Magalí, & Dionisi, 2014). Los hidrocarburos y sus derivados, poseen alto peso molecular, resultan insolubles en agua, por lo cual son tóxicos para los organismos que residan en el lugar de depósito. Las estructuras químicas de hidrocarburos totales más típicamente encontradas en el sedimento marino oscilan desde C6 a C30 (ramificaciones pares y complejos de átomos de carbono), además de compuestos BTEX: benceno, tolueno y xileno, e hidrocarburos aromáticos polinucleares (Brito, Martínez, & Romero, 2014).

Su forma de aparición en el medio es muy diversa, pero básicamente se distinguen tres fuentes: 1) pirolítico (combustión parcial de la materia orgánica o fósil, ya sea por causas naturales como incendios forestales, erupciones volcánicas, o por fuentes antrópicas como el uso de combustibles fósiles para procesos industriales de gasificación y licuefacción); 2) petrogénico (vertidos accidentales o incidentales de petróleo o sus derivados a cualquiera de los recursos naturales); 3) biogénico (producto

de la degradación de plantas, algas, animales o bacterias, cuyo fin último es la biomasa) (Sepúlveda, Sepúlveda, Hinojosa, & González, 2013).

Es importante resaltar que dentro de los hidrocarburos petrogénicos se encuentran las dos clasificaciones más importantes de este grupo químicos, y que, por sus cualidades físicas y químicas se consideran tóxicas para la cadena trófica. Éstos son los hidrocarburos alifáticos y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Los primeros se conforman de 8 a 23 átomos de carbono en base lineal, son estables dentro de la sección de moléculas orgánicas, y se caracterizan por su medible persistencia en el tiempo; asimismo, poseen la capacidad de acumular hidrocarburos, incluso después de la degradación de materia orgánica (Brito, Martínez, & Romero, 2014). Entre tanto, los segundos, se especializan por ser de naturaleza hidrofóbica, baja solubilidad biológica y altamente acumulados en la cadena trófica. Usualmente, los efectos asociados a su contacto varían desde disfunciones cardiovasculares, hasta supresión del sistema inmune o toxicidad en el hígado. La Agencia para la Protección del Ambiente de Estados Unidos estima tres como los de mayor afluencia en sedimento por su peso molecular, éstos son naftaleno, fenantreno y pireno (Grey & Domínguez, 2017).

Rodríguez, Saravia, Pacheco & Piedra (2015), reportan que las concentraciones medias de hidrocarburos totales en sedimentos después de un derrame petrolero, pueden variar desde 0,06226 a 0,5 mg/kg (sobre base húmeda). Estos compuestos tienden a acumularse o adherirse a partes sensibles de organismos residentes, alcanzando promedios de 0,3 mg/kg como máximo y 0,005 mg/kg como mínimo. Del mismo modo, De Santana, Vázquez, González, Beretta (2014) expresan que los monitoreos a lo largo de las costas del Pacífico arrojan valores de 0.00025 mg/L en agua, 0.00118 mg/kg en sedimentos y 0,00745 mg/kg en organismos vivos.

Los análisis de hidrocarburos totales en sedimentos coadyuvan al conocimiento de las condiciones atmosféricas por un determinado periodo, el tiempo base de iniciación de las actividades que predictivamente generaron el vertido de contaminantes al medio, derramamientos incidentales o accidentales de petróleo, infiltraciones no evidenciadas que ocasionen contaminación crónica en acuíferos, efectos de las refinerías cercanas, concentración de partículas por tamaño, diversidad de organismos vivos, capacidad de bioacumulación, calidad del sedimento y depósitos (Rodríguez, Saravia, Pacheco, & Piedra, 2015).

### **Hidrocarburos en ecosistemas marinos**

En los ecosistemas marinos, es común que el proceso de desplazamiento de hidrocarburos se dé a través de la formación de una capa oleosa en la superficie del agua, donde ésta sirve de transporte hacia el sedimento, lugar de depósito, acumulación y/o degradación (Vinueza, Post, Guarderas, Smith, & Idrovo, 2014).

Los mecanismos más comunes de afectación por parte de los hidrocarburos, se pueden resumir en: a) asfixias y trastornos en funciones fisiológicas, b) toxicidad con efectos letales o subletales sobre la biodiversidad, c) cambios en las estructuras ecológicas, d) pérdida de hábitats o eliminación paulatina de especies con alto grado de importancia ecológica (Lozada, Magalí, & Dionisi, 2014).

La duración de los efectos de los hidrocarburos depende, en su mayoría, de la cantidad y tipo de compuesto residente, comportamiento sobre el medio inerte y biótico, ubicación del derrame, características físicas y químicas de las sustancias, condiciones ambientales del medio (Oliva, 2016).

Si un hidrocarburo es persistente (fuel oil), los daños que puede ocasionar son generalizados en zonas intermareales cercanas a las costas; no obstante, los efectos de éste u otros hidrocarburos viscosos a mediano plazo son menos probables, ya que su

disponibilidad biológica es baja. Otro ejemplo de hidrocarburos poco biodisponibles son los presentes en bloques de asfalto, los cuales se constituyen de un conglomerado de hidrocarburos meteorizados mecánicamente. En contraparte, los hidrocarburos ligeros como el queroseno muestran biodisponibilidad más elevada y por tanto, aumenta las probabilidades de toxicidad en el mediano y largo plazo. Factores como la evaporación y/o dispersión sobre el medio, favorecen a que éstos se volatilicen y reduzcan su incidencia dañina, siempre que se cumpla la condición que los recursos sensibles (organismos vivos, sobre todo) estén lejos del área afectada o a una distancia prudente que no interfiera en sus funciones (ITOPF, 2013).

Las afectaciones sobre la biota marina son graves, ya que la mayoría no tiene la capacidad de sintetizarlos o degradarlos, provocando la inminente pérdida de especies. Entre las más vulnerables se encuentran los crustáceos, decápodos, langostas y bivalvos (Wang, Wang, & Xie, 2013). El daño se produce por la adhesión del aceite al sistema respiratorio de los animales o cubriendo su principal fuente de alimento como es el fitoplancton y las algas. Mallins (2013) estima que alrededor del 75% de la contaminación marina proviene de actividades humanas, mientras que un 90% devenga de los ríos como medio de transporte.

### **Litorales rocosos de la zona intermareal en el Ecuador**

La zona intermareal se define como un área de transición entre el mar y la tierra, formada por comunidades biológicas que han adaptado su subsistencia a los sustratos rocosos (García, 2011). Éstas por acción del clima tienden a quedar expuestas a la intemperie de forma temporal y otros permanentemente cubiertos; Gao & Li (2012) mencionan que los fenómenos naturales de El Niño y La Niña son los encargados de fluctuar la diversidad intermareal.

Los litorales rocosos son considerados por muchos autores como indicador clave del efecto antrópico, así como de variaciones naturales como respuesta al aumento o disminución de sus poblaciones de organismos móviles y sésiles en presencia de factores externos. Dichos efectos en ocasiones son positivos, pero los estudios se enfocan en los efectos negativos acumulados que pueden producirse sobre el agua, sedimentos o especies, en función de su estructura (García, 2011).

## **Marco Legal Nacional**

### **Constitución Política de la República del Ecuador, 2008.**

La Constitución del Ecuador del 2008 establece los Derechos Naturaleza y resalta la importancia de su conservación, monitoreo, restauración ambiental, respetando su integridad biológica con las actividades humanas (Const., 2008). Así se establece en el Art. 14 el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado y en el Art. 86 se establece que El Estado protegerá el derecho de la población a vivir en un medio ambiente sano y la preservación del medio ambiente, la conservación de los ecosistemas, de la biodiversidad y la integridad del patrimonio genético del país. Así como la prevención de la contaminación ambiental (Const., 2008).

### **Ley de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental. Capítulo III. De la prevención y control de la contaminación de los suelos**

Se establece en el Art. 10 la prohibición de descargar cualquier tipo de contaminantes que puedan alterar la calidad del suelo y afectar a la salud humana, la flora, la fauna, los recursos naturales y otros bienes.



## **Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente: Norma de Calidad Ambiental del Recurso Suelo y Criterios de Remediación para Suelos Contaminados**

Se regulan los valores máximos permitidos para metales pesados e hidrocarburos para zonas con suelos contaminados que han sido remediados, según lo establece el Libro IV anexo 2 referente a la Calidad Ambiental del Recurso Suelo y Criterios de Remediación para Suelos Contaminados, Tabla 1 Criterios de Calidad de Suelo (Acuerdo Ministerial 061, 2015).

### **Marco Legal Internacional**

El Ecuador no existen normas que establezcan límites máximos permisibles para metales en sedimentos marinos, mientras que en países como Canadá se ha desarrollado una normativa para evaluar los parámetros de calidad de sedimento para la protección de la vida acuática referentes a la presencia de metales pesados en sedimento marino, así se ha creado la normativa “Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life” (CEQG por sus siglas en inglés).

La misma que cuenta con dos valores: Estándar interno de la calidad de sedimento o por su nomenclatura en inglés Interim Sediment Quality Guideline (ISQG): concentración por debajo de la cual no se presenta efecto biológicos adversos y el nivel de efecto probable por su nomenclatura en inglés Probable Effect Level (PEL): Concentración sobre la cual se encuentran con frecuencia efectos biológicos adversos (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2014)

### **Convenio OSPAR**

La Convención para la Protección del Medio Ambiente Marino del Atlántico del Nordeste, o Convención OSPAR es el actual instrumento legislativo que regula la cooperación internacional en cuanto a la protección medioambiental en el Atlántico del

Nordeste. Se promulga este convenio como reglamentación para evitar la pérdida de diversidad biológica por efecto de sustancias peligrosas al ambiente marino para las partes contratantes del mismo. Entre ellas se incluye criterios de valoración ecotoxicológica, Ecotoxicological Assessment Criteria (EAC por sus siglas en inglés), las cuales se definen como límites de las concentraciones de una serie de sustancias peligrosas, como metales, sobre las que pueda haber impactos en la biota si son excedidos en sedimentos marinos de grano fino (OSPAR Commission , 2000a).

## Metodología

### Área de estudio

La presente investigación se llevó a cabo en seis sitios, distribuidos en dos localidades: Santa Elena y Manabí, de los cuales cuatro sitios pertenecen a áreas protegidas y otros dos no poseen ningún tipo de nivel de protección (Tabla #1).

Tabla #1. Ubicación geográfica de los sitios de estudio.

| Provincia   | Nivel de Protección          | Sitios de estudio  | Coordenadas Geográficas (UTM) |          |
|-------------|------------------------------|--------------------|-------------------------------|----------|
|             |                              |                    | Latitud                       | Longitud |
| Santa Elena | Área Protegida: REMACOPSE    | Chocolatera        | 499017                        | 9758002  |
|             |                              | Lobería            | 500435                        | 9756368  |
|             | Zona con intervención humana | Ballenita          | 514224                        | 9756886  |
| Manabí      | Área Protegida: PNM          | Frailes            | 522903                        | 9835430  |
|             |                              | Playa Prieta       | 523398                        | 9836344  |
|             | Zona con intervención humana | Sur de Puerto Cayo | 527315                        | 9844526  |

### **Reserva de Producción de Fauna Marino Costera Puntilla de Santa Elena**

La reserva también conocida como REMACOPSE se creó en 2008 y se ubica en la parte más occidental y sobresaliente de la costa del Ecuador, siendo reconocido este cabo por la tradicional Chocolatera. Cuenta con 203 hectáreas que abarcan seis ecosistemas: aguas costeras, arrecifes rocosos, playas de arena, playas mixtas, acantilados y matorral seco y espinoso. Su objetivo primordial es el monitoreo y vigilia de las especies que ahí habitan, con el fin de preservar su linaje durante el periodo de reproducción y/o anidación (Mestanza, 2014).

### **Parque Nacional Machalilla**

El parque se encuentra localizado en la provincia de Manabí. Cuenta con 41 754 hectáreas terrestres y 14 430 hectáreas marinas, las cuales protegen los bosques deciduos, semi-deciduos y ambientes marinos costeros (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2017). La zona marina comprende dos millas desde el perfil costero hacia el mar las que incluye: Isla Salango, La Plata, islas menores e islotes. La zona terrestre se encuentra entre los 0 y 840 m.s.n.m. y forme parte del sistema hidrográfico occidental de la cordillera Chongon-Colonche (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2011).

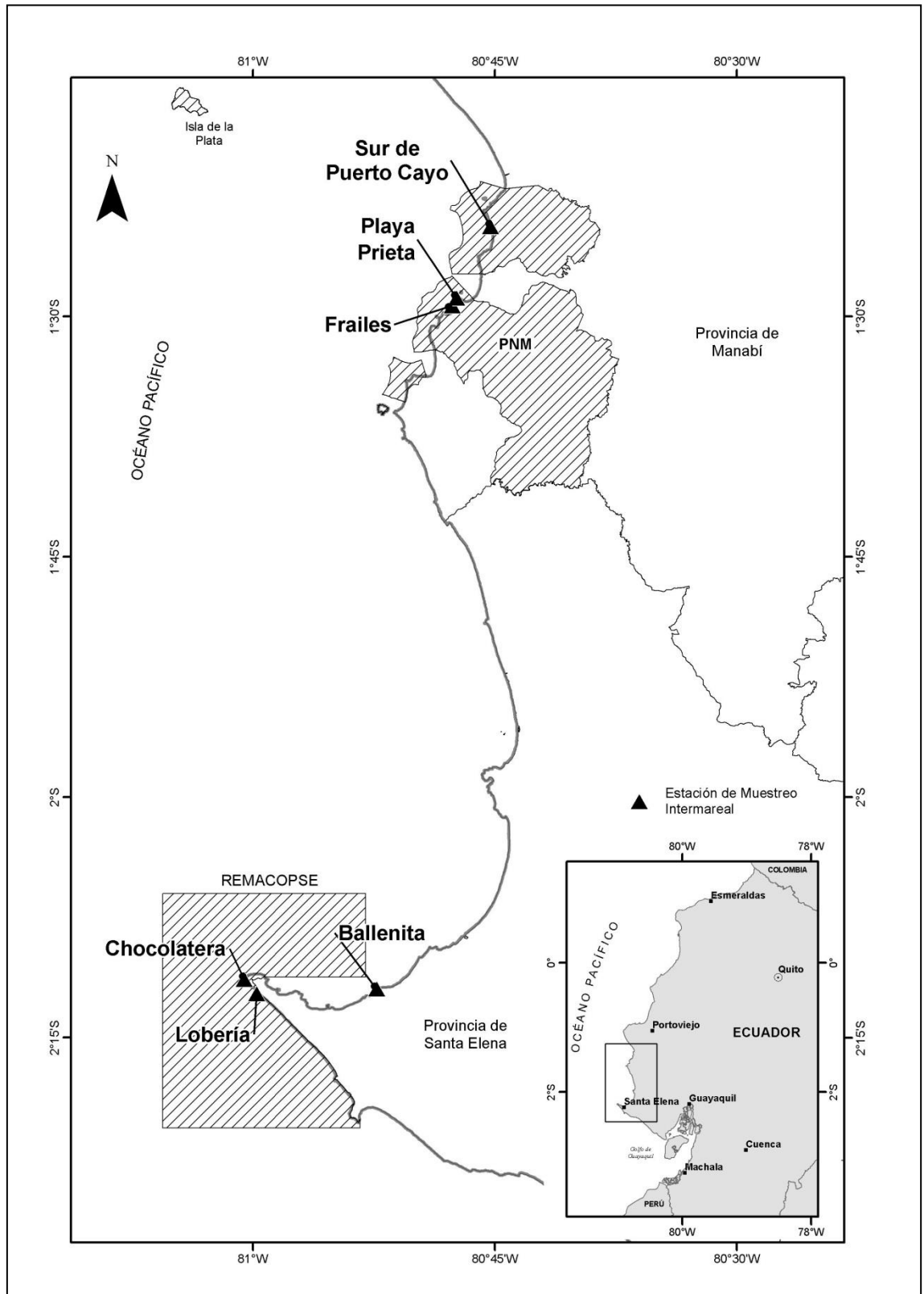


Figura 1. Localización de las seis áreas de estudio en las localidades Península de Santa Elena y Manabí.

## **Muestreo en campo**

Se realizó una investigación de tipo explicativa, longitudinal basado en el enfoque positivista. Se muestrearon los sedimentos presentes en los litorales rocosos de la zona intermareal en seis sitios muestreados dos localidades Santa Elena y Manabí, se realizó un muestreo no probabilístico por juicio. Se utilizó un diseño experimental anidado que incluyó escalas espaciales de evaluación siendo los factores: localidad (representados por las provincias), los sitios de estudio (seis sitios), nivel de protección (área protegida o área intervenida), época del año (época seca o época lluviosa), fluctuaciones espacio-temporales (transcurso del período de muestreo 2015-2016) y las réplicas (tres muestras tomadas por cada sitio y ocasión de muestreo).

Se siguió el Protocolo de muestreo de SARCE, se eligió dos localidades de muestreos. Dentro de cada localidad se seleccionó uno o varios sitios que posean por lo menos 100 m de plataforma rocosa intermareal. A continuación, se registró geográficamente la localización exacta de los sitios (coordenadas) y se repitió el proceso en los demás sitios, los mismos que deben estar separados entre 1 a 5 km entre ellos (SARCE, 2010).

Se determinó cuantitativamente las concentraciones de Hg, Cd, Pb, TPH y pH de los sedimentos para determinar la variabilidad de las concentraciones del contaminante en relación al nivel de protección del sitio, época del año y fluctuaciones tiempo/espacio. El método utilizado fue la recolección directa *in situ* del sedimento en la zona media de los litorales rocosos en bajamar en la zona media del intermareal, a excepción de los valores de CHO 0915m correspondientes a la unificación de sedimento de la zona alta media y baja.

El monitoreo se realizó en los sitios ya mencionados, la hora de toma de muestra fue en base al estado de la marea. El tipo de muestra fue compuesta, y para la toma de

muestra se almacenaron en bolsas plásticas con cierre hermético previamente rotuladas, se trasladaron al laboratorio. Las réplicas de los sedimentos fueron mezcladas en el laboratorio para la obtención de una muestra compuesta por cada sitio de estudio para cada ocasión de muestreo.

En la Península de Santa Elena se muestreó: La Chocolatera (CHO), La Lobería (LOB) (sitios que conforman REMACOPSE) y Ballenita (BAR) (zona intervenida). Mientras que en la provincia de Manabí se muestreó Playa Los Frailes (FRAI), Playa Prieta (PRIE) ubicadas en el Parque Nacional Machalilla (PNM) y la playa Sur de Puerto Cayo (CAYO) (zona intervenida) (Tabla#1).

Se tomó muestras en la localidad de Santa Elena en el 2015 los meses de septiembre (0915), noviembre (1115) y diciembre (1216). Y en el 2016 en febrero (0216), junio (0616) y noviembre (1116). Mientras que en la localidad de Manabí se realizó en el 2015 en el mes de noviembre (1115), y en el 2016 se muestreó en febrero (0216), mayo (0516) y noviembre (1116). Se consideró las dos épocas de las localidades como época lluviosa desde los meses de enero hasta abril y época seca de mayo hasta diciembre.

### **Parámetros ambientales**

Se estimó la concentración de metales pesados (Hg, Pb y Cd) a través de espectrofotometría de absorción atómica e hidrocarburos totales mediante cromatografía de gases siguiendo los métodos establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, 1996) y normas de procedimientos estandarizados establecidos por el laboratorio del Centro de Servicios Técnicos y Transferencia Tecnológica Ambiental CESTTA-ESPOCH con acreditación No. OAE LE 2C 06-008 (CESTTA-ESPOCH, 2016).

## **Análisis estadísticos**

Las bases de datos de la concentración de los contaminantes presentes en los sedimentos fueron presentados en tablas y gráficos mediante el uso de Excell. Se realizó un análisis exploratorio de los datos y se realizó pruebas de normalidad usando el test de Kolgomorov-Smirnov (Legendre, 1998), posteriormente se realizó un análisis de varianza mediante la prueba Kruskal Wallis Test para determinar diferencias significativas entre las concentraciones de los contaminantes entre las épocas climatológicas (época seca: I; época lluviosa II), meses (febrero: 2; mayo:4; junio:6; septiembre 9, noviembre:11 y diciembre: 12) y nivel de protección (área protegida: I y área con intervención humana II), mediante el uso del programa estadístico Statgraphics Plus versión 4.1 .A través de este análisis se probó la hipótesis nula de que todos los sitios muestreados tienen iguales concentraciones de contaminantes durante las épocas climatológicas, meses y nivel de protección entre los sitios muestreados. Para este caso se trabajó con un valor significativo de  $p < 0.05$ , este valor estadístico es una medida comparativa del grado de separación entre los grupos donde  $p < 0.05$  indica que existen diferencias significativas entre las concentraciones de los contaminantes entre los sitios muestreados considerando épocas climatológicas, meses y períodos, rechazando así la hipótesis nula (las concentraciones de contaminantes son iguales entre sitios) y todo lo contrario con un  $p > 0.05$  lo cual refleja que no existen diferencias significativas entre los grupos y se acepta la hipótesis nula.

## **Análisis de calidad de sedimento**

Las concentraciones de metales en sedimento se compararon con las concentraciones de metales pesados e hidrocarburos con las normativas detalladas en el marco legal, las cuales corresponden al Libro IV, Anexo 2 Tabla 1 Criterios de Calidad

de Suelo: parámetros inorgánicos (metales pesados) y parámetros orgánicos (hidrocarburos). De la misma se utilizó la tabla de residencial según ordenamiento territorial del cantón Puerto López de la provincia de Manabí y para la provincia de Santa Elena. Adicionalmente, se compararon las concentraciones con los valores límites establecidos por la ISQG de CEQC y para EAC de las normativas internacionales de Canadá y Convenio europeo OSPAR respectivamente.

## **Resultados**

### **Metales pesados**

El plomo fue el elemento que registró las más alta concentración, las concentraciones oscilaron entre 0,22 a 3,47 mg/kg (Tabla #2) con un promedio de 0,66 mg/kg y una desviación estándar de 0,82 mg/kg. El sitio con la más alta concentración de plomo fue Lobería con 3,47 mg/kg, en diciembre de 2015, seguida de 2,26 mg/kg registrada en noviembre del mismo año y La Chocolatera con 2,15 mg/kg registrada en febrero de 2016.

Los valores del mercurio oscilaron entre 0,003 a 0,12 mg/kg y se estableció una media de 0,036 y una desviación estándar de 0,037 mg/kg. El sitio con la mayor concentración fue La Chocolatera con 0,12 mg/Kg en junio de 2016. Mientras que cadmio registró una variación de sus concentraciones entre 0 mg/kg y 0,5 mg/kg con una concentración promedio de 0,046 mg/kg y una desviación estándar de 0,11 mg/kg (Anexo 1).

Es necesario evidenciar el único valor “0” real obtenido para cadmio fue en el punto de muestreo La Barca, septiembre del 2015; los demás valores fueron expresados



con \*0 ya que no fueron detectados por parte del laboratorio. Asimismo, los valores de °0,22 mg/kg para plomo fueron considerados por ser concentraciones no detectadas por el laboratorio. Por lo que se decidió usar un valor menor al más bajo establecido por el método del laboratorio que fue de 0,23 mg/kg que fue para Lobería en febrero del 2016 (Tabla #1).

### **Hidrocarburos**

Los hidrocarburos presentaron concentraciones que oscilaron entre 42 y 100 mg/kg (Tabla #2), los valores de TPH promedio de 60,65 mg/kg y una desviación estándar de 14,91 mg/kg. Las zonas con la mayor cantidad de hidrocarburos en sedimentos se registró en septiembre del 2015 en Playa Prieta en el Parque Nacional Machalilla con 100,58 mg/kg; seguida de la Lobería y la Chocolatera registradas en noviembre de 2015 con valores de 94.78 mg/kg y 81,45 mg/kg respectivamente, ambos sitios ubicadas en la localidad de Santa Elena en la zona protegida de la REMACOPSE.

### **Análisis de calidad de sedimentos**

Se pudo observar la totalidad de las muestras de sedimentos están dentro de los parámetros para las tres normas utilizadas, las cuales se detallan en cada cuerpo legal en el apartado Marco Legal. Asimismo, con los promedios de los datos se encuentran por debajo del valor permisible. Un único valor que se acerca a los límites es el de mercurio en junio de 2016 en la chocolatera, el cual cuenta con un valor de 0,12 mg/kg mientras que la normativa canadiense limita a 0,13 mg/kg.

Tabla #2. Concentraciones de metales pesados (Hg, Cd, Pb) e hidrocarburos (TPH) expresados en peso seco (mg/kg) y pH en los sedimentos de los sitios de estudio y

límites permisibles para metales pesados y TPH en sedimento establecidos por la norma ecuatoriana (A061), canadiense (CEQG) y el Convenio OSPAR (EAC).

| Código   | Localidad                | Sitio        | Fecha  | Época:<br>Seca (1)<br>Lluviosa<br>(2) | Nivel de<br>protección:<br>Protegida (1)<br>Intervenida (2) | TPH    | Hg       | Pb    | Cd      | pH    |  |
|--|--------------------------|--------------|--------|---------------------------------------|---|--------|----------|-------|---------|-------|--|
| BAR0216  |                          | La Barca     | feb-16 | 2                                     | 2   | 71,8   | 0,016    | °0,22 | *0      | 9,51  |  |
| BAR0616  |                          | La Barca     | jun-16 | 1                                     | 2   | 49,48  | 0,007    | °0,22 | 0,02    | 8,57  |  |
| BAR0915  |                          | La Barca     | sep-15 | 1                                     | 2   | 60,14  | 0,005    | 0,7   | 0       | 8,88  |  |
| BAR1115  |                          | La Barca     | nov-15 | 1                                     | 2   | 67,14  | 0,025    | °0,22 | 0,01    | 8,96  |  |
| BAR1116  | Península de Santa Elena | La Barca     | nov-16 | 1                                     | 2   | 46,18  | 0,051    | °0,22 | *0      | 9,2   |  |
| BAR1215  |                          | La Barca     | nov-15 | 1                                     | 2   | 76,62  | 0,021    | 0,28  | 0,13    | 9,54  |  |
| CHO 0915n  |                          | Chocolatera  | sep-15 | 1                                     | 1   | 81,45  | 0,02     | 0,35  | *0      | 9,35  |  |
| CHO0216  |                          | Chocolatera  | feb-16 | 2                                     | 1   | 72,12  | 0,023    | 2,17  | 0,03    | 9,11  |  |
| CHO0616  |                          | Chocolatera  | jun-16 | 1                                     | 1   | 50,63  | 0,12     | 0,36  | *0      | 8,65  |  |
| CHO0915  |                          | Chocolatera  | sep-15 | 1                                     | 1   | 54,98  | 0,011    | 1,13  | *0      | 9,21  |  |
| CHO1116  |                          | Chocolatera  | nov-16 | 1                                     | 1   | 43,23  | 0,11     | 0,63  | *0      | 8,8   |  |
| CHO1215  |                          | Chocolatera  | dic-15 | 1                                     | 1   | 69,66  | 0,017    | 1,06  | 0,11    | 9,27  |  |
| LOB 1115   |                          | Lobería      | nov-15 | 1                                     | 1   | 94,78  | 0,013    | 2,26  | 0,5     | 9,7   |  |
| LOB0216  |                          | Lobería      | feb-16 | 2                                     | 1   | 69,76  | 0,027    | 0,23  | *0      | 7,2   |  |
| LOB0616  |                          | Lobería      | jun-16 | 1                                     | 1   | 46,28  | 0,011    | 0,27  | *0      | 8,6   |  |
| LOB1116  |                          | Lobería      | nov-16 | 1                                     | 1   | 42,23  | 0,11     | 1,98  | *0      | 9,01  |  |
| LOB1215  | Lobería                  | dic-15       | 1      | 1                                     | 62,82   | 0,093  | 3,47     | 0,01  | 9,78    |       |  |
| CAYO0516   |                          | Sur de Cayo  | may-16 | 1                                     | 2   | 48,14  | 0,008    | °0,22 | *0      | 8,88  |  |
| CAYO1115   |                          | Sur de Cayo  | nov-15 | 1                                     | 2   | 59,56  | 0,022    | 0,56  | 0,1     | 9,43  |  |
| CAYO1116   |                          | Sur de Cayo  | may-16 | 1                                     | 2   | 51,96  | 0,074    | °0,22 | *0      | 8,7   |  |
| FRAI0216   | Manabí                   | Los Frailes  | feb-16 | 2                                     | 1   | 58,98  | 0,007    | °0,22 | *0      | 8,98  |  |
| FRAI0516   |                          | Los Frailes  | may-16 | 1                                     | 1   | 45,1   | 0,017    | °0,22 | *0      | 8,66  |  |
| FRAI1115   |                          | Los Frailes  | nov-15 | 1                                     | 1   | 63,78  | 0,009    | °0,22 | *0      | 8,96  |  |
| FRAI1116   |                          | Los Frailes  | nov-16 | 1                                     | 1   | 53,94  | 0,1      | °0,22 | *0      | 8,95  |  |
| PRIE0216   |                          | Playa Prieta | feb-16 | 2                                     | 1   | 55,56  | 0,015    | °0,22 | 0,03    | 8,56  |  |
| PRIE0516   |                          | Playa Prieta | may-16 | 1                                     | 1   | 53,55  | 0,019    | °0,22 | *0      | 9,08  |  |
| PRIE1115   |                          | Playa Prieta | nov-15 | 1                                     | 1   | 100,58 | 0,003    | °0,22 | 0,34    | 9,1   |  |
| PRIE1116   |                          | Playa Prieta | nov-16 | 1                                     | 1   | 47,86  | 0,062    | °0,22 | *0      | 8,7   |  |
| A061 Anexo 2 Tabla 1 (R*)  |                          |              |        |                                       |   | 230    | 1        | 140   | 4       | 6 a 8 |  |
| EAC (Ecotoxicological Assessment Criteria ) marine sediment                        |                          |              |        |                                       |   | -      | 0,05-0,5 | 5-50  | 0,1-1,0 | -     |  |
| CEQG: Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (Marine ISQG) |                          |              |        |                                       |   | -      | 0,13     | 30,2  | 0,7     | -     |  |

Nota: (\*) Valores no detectados para Cd. (°) Valores no detectados para Pb. Los valores expresados en mg/kg a excepción de pH.

### Variación temporal de contaminantes en los sitios de estudio

Con respecto a la variación temporal de la concentración de los compuestos distribuidos por estaciones y por fluctuación de tiempo se puede evidenciar la tendencia de ambas provincias a disminuir sus concentraciones del 2015 al 2016.

### Mercurio

En Manabí existen fluctuaciones de las concentraciones de Hg en el tiempo se distribuyeron con tendencia de crecimiento a través del periodo muestreado. Siendo el punto más alto 0,1 mg/kg en Frailes en noviembre del 2016 (FRAI1116). Mientras que en Santa Elena se observa el aumento en los últimos meses del 2015, pero sus concentraciones más elevadas son en Chocolatera junio del 2016 (CHO 0616) con un valor de 0,12 mg/kg; seguido por Loberia (LOB1116) y Chocolatera (CHO1116) ambos de noviembre del 2016 con un valor igual a 0,11 mg/kg.

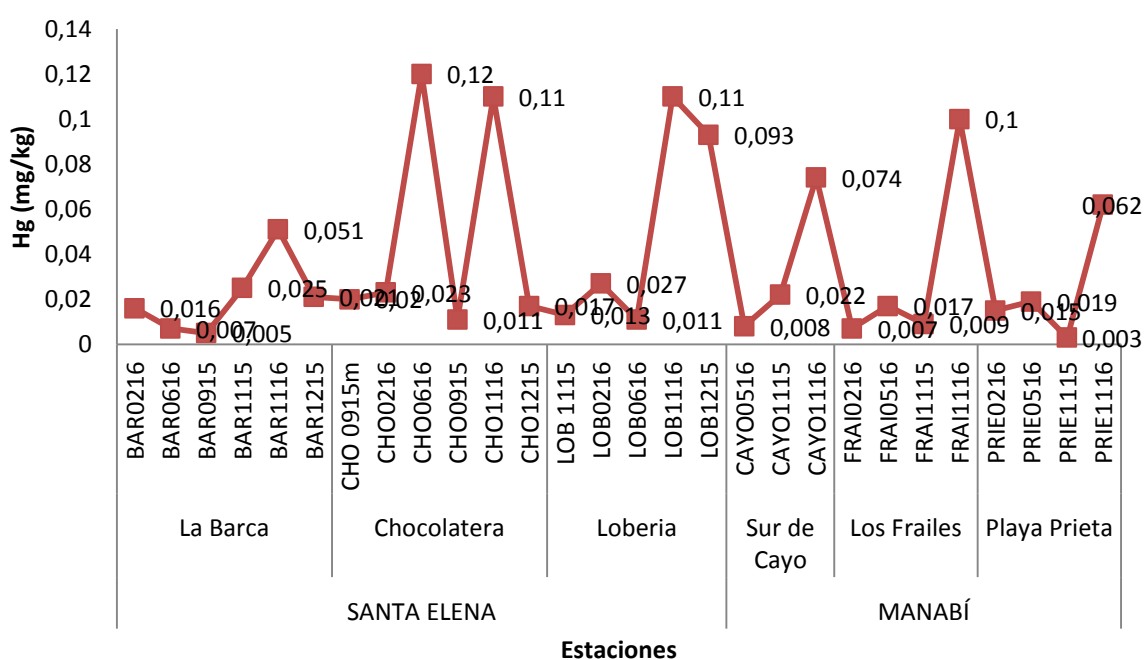


Figura 3. Fluctuaciones temporales de las concentraciones de mercurio (mg/kg) durante el 2015 y 2016 en las estaciones de estudio de la Provincia de Santa Elena y Manabí.

Nota: Los meses y el año están expresados numéricamente en los códigos en el eje x, las dos primeras cifras corresponden a los meses cronológicos seguidos del año con las dos cifras subsiguientes.

### Plomo

En las estaciones de Manabí existió una tendencia decreciente de las concentraciones de Pb a través del periodo muestreado. Las concentraciones de plomo en Santa Elena varían con tendencia de disminuir pero el valor más elevado se encuentra en Lobería diciembre/2015 (3,47mg/kg) mientras que en Manabí los valores de Pb son constantes y solo se reporta un pico en Sur de Puerto Cayo en noviembre/2015 (0,56mg/kg)

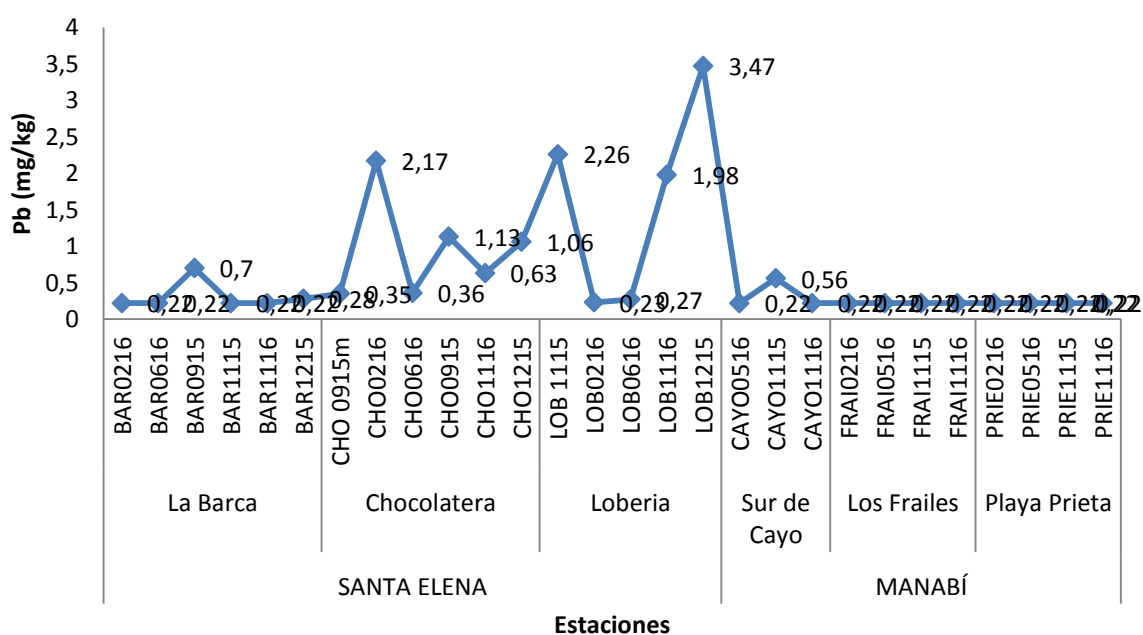


Figura 4. Fluctuaciones temporales de las concentraciones de plomo (mg/kg) durante el 2015 y 2016 en los sitios de estudio de la Provincia de Santa Elena y Manabí.

Nota: Los meses y el año están expresados numéricamente en los códigos en el eje x, las dos primeras cifras corresponden a los meses cronológicos seguidos del año con las dos cifras subsiguientes.

### Cadmio

El parámetro cadmio se evidenció que los valores más altos en Santa Elena y Manabí fueron en noviembre del 2015. En Loberia 0,5 mg/kg en Playa Prieta con 0,34 mg/kg. Ambas estaciones presentan una tendencia lineal decreciente entre los periodos del muestreo.

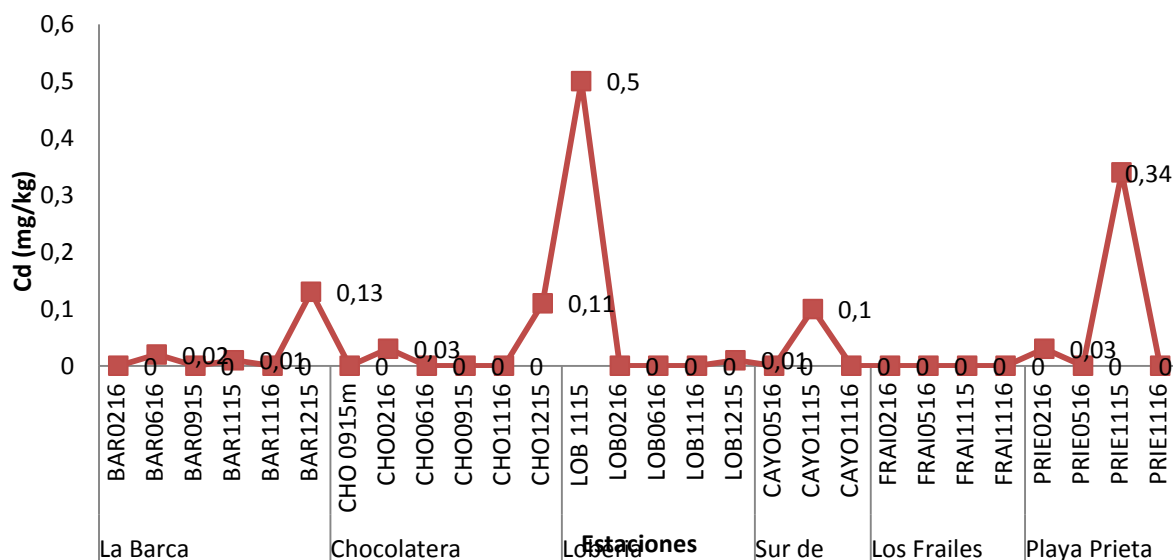


Figura 5. Fluctuaciones temporales de las concentraciones de cadmio (mg/kg) durante el 2015 y 2016 en los sitios de estudio de la Provincia de Santa Elena y Manabí.

Nota: Los meses y el año están expresados numéricamente en los códigos en el eje x, las dos primeras cifras corresponden a los meses cronológicos seguidos del año con las dos cifras subsiguientes.

## pH

Con respecto al pH registrado en estaciones muestreadas en Santa Elena muestran valores similares exceptuando en Loberia en diciembre del 2015 que presenta el valor más básico de la provincia con 9,78. Por otro lado los valores en las estaciones

de Manabí muestran una tendencia a disminuir con respecto a los muestreos y su valor más básico corresponde a noviembre del 2015 en Sur de Cayo (CAYO1115) con 9,43.

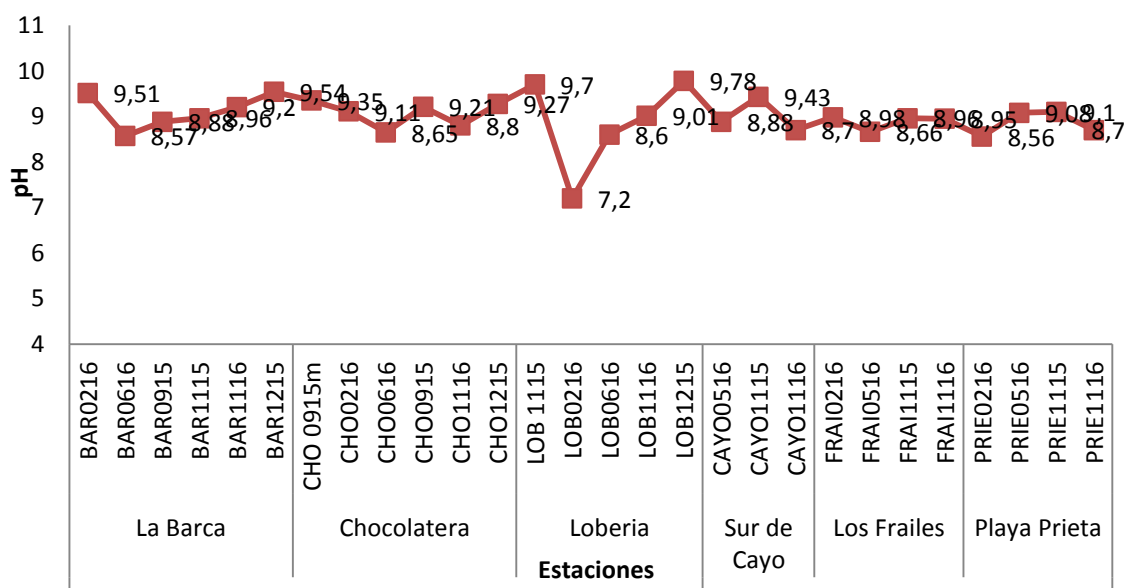


Figura 6. Fluctuaciones temporales de las concentraciones de pH durante el 2015 y 2016 en los sitios de estudio de la Provincia de Santa Elena y Manabí.

Nota: Los meses y el año están expresados numéricamente en los códigos en el eje x, las dos primeras cifras corresponden a los meses cronológicos seguidos del año con las dos cifras subsiguientes.

## TPH

En los valores de TPH (Figura 2) se puede evidenciar los valores más altos en Playa Prieta (100,58 mg/kg) y Lobería (94,78 mg/kg) en noviembre seguido por Chocolatera (81,45 mg/kg) en septiembre, todos del año 2015.

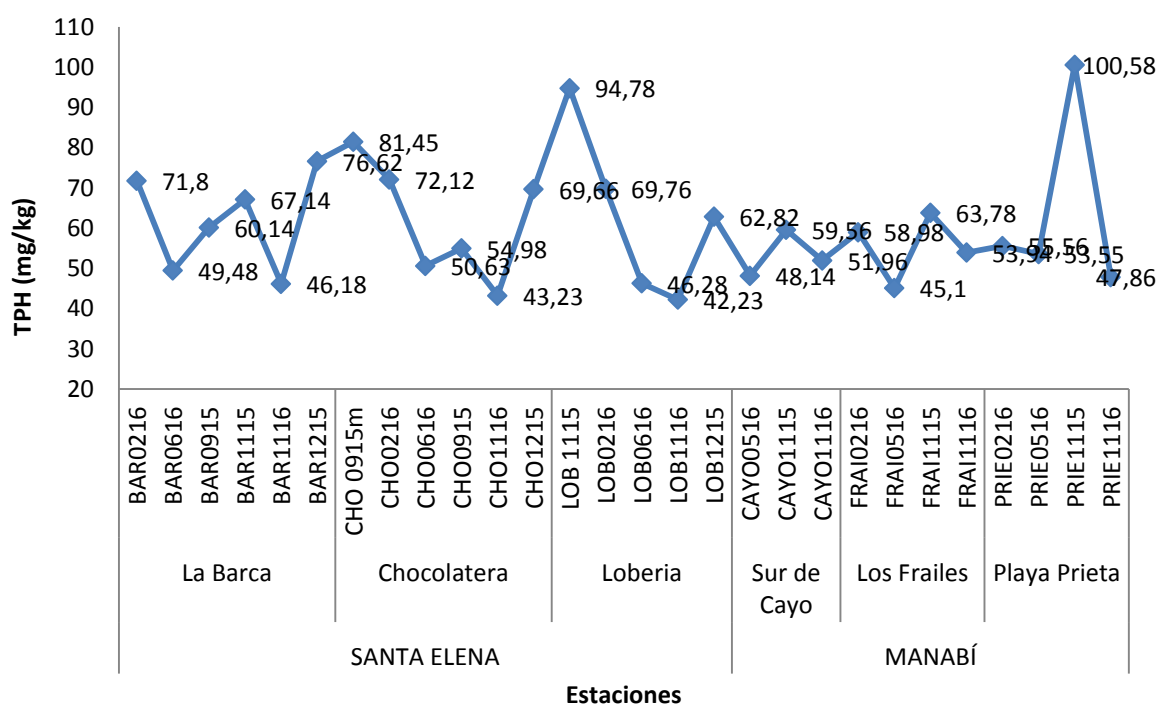


Figura 2. Fluctuaciones temporales de las concentraciones de TPH (mg/kg) durante el 2015 y 2016 en los sitios de estudio de la Provincia de Santa Elena y Manabí.

Nota: Los meses y el año están expresados numéricamente en los códigos en el eje x, las dos primeras cifras corresponden a los meses cronológicos seguidos del año con las dos cifras subsiguientes.

### Análisis estadístico

#### Metales Pesados

A nivel de mercurio las mayores concentraciones se registraron durante la época seca, mostrando una mayor amplitud y concentración de datos durante esta época. No se observaron diferencias significativas entre las concentraciones de este metal durante la época seca y época lluviosa (Kruskal Wallis test,  $p > 0,05$ : 0,55) (Figura 9)

Las concentraciones más altas se registraron en los meses de junio, noviembre (época seca) y diciembre (época de transición hacia el período lluvioso). Mientras que las menores concentraciones se registraron en mayo (inicio de la época seca). No se registraron diferencias significativas entre las concentraciones de mercurio a nivel de los diferentes meses (Kruskal Wallis test,  $p > 0,05$ : 0,40) (Figura 9).

A nivel de protección del área protegida (I) y zona intervenida (II). Las mayores concentraciones de mercurio se registraron en el área protegida y las menores en el área intervenida. Sin embargo no existieron diferencias significativas entre dichas áreas (Kruskal Wallis test,  $p > 0,05$ : 0,52).

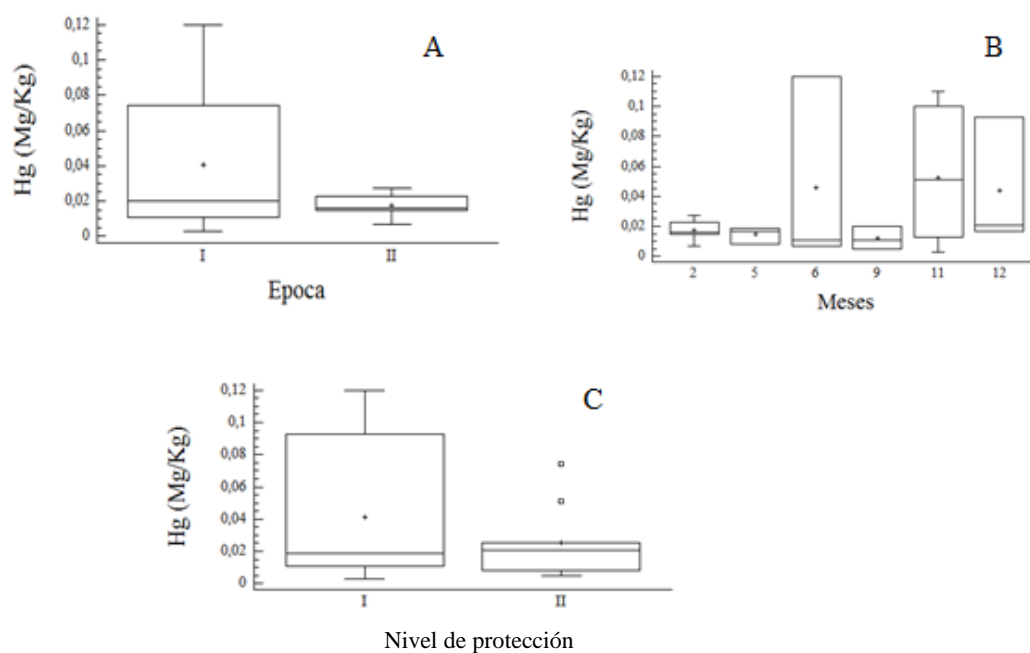


Figura 9. Box plot de las concentraciones de mercurio (Hg) por A) época, B) meses y C) nivel de protección ambiental.

Nota: A) época: seca (I) y lluviosa (II), B) meses cronológico: forma numérica en rango de 1 a 12, C) nivel de protección ambiental: protegida (I) e intervenida (II)



Las mayores concentraciones de plomo se registraron durante la época seca. Una mayor variabilidad de las concentraciones durante esta época. No se observaron diferencias significativas entre las concentraciones de este metal durante la época seca y época lluviosa (Kruskal Wallis test,  $p > 0,05$ : 0,52). Se detectó valores atípicos (en inglés *outlier*) del resto de las concentraciones de Pb para la variable época seca (II) (Figura 10).

Las concentraciones más altas se registraron en los meses de septiembre (época seca) y diciembre (época de transición hacia el período lluvioso). Mientras que las menores concentraciones se registraron en mayo (inicio de la época seca). No se registraron diferencias significativas entre las concentraciones de plomo a nivel de los diferentes meses (Kruskal Wallis test,  $p > 0,05$ : 0,12)

A nivel de Protección del área protegida (I) y zona intervenida (II). Las mayores concentraciones de plomo se registraron en el área protegida y las menores en el área intervenida. Sin embargo no existieron diferencias significativas entre dichas áreas (Kruskal Wallis test,  $p > 0,05$ : 0,16).

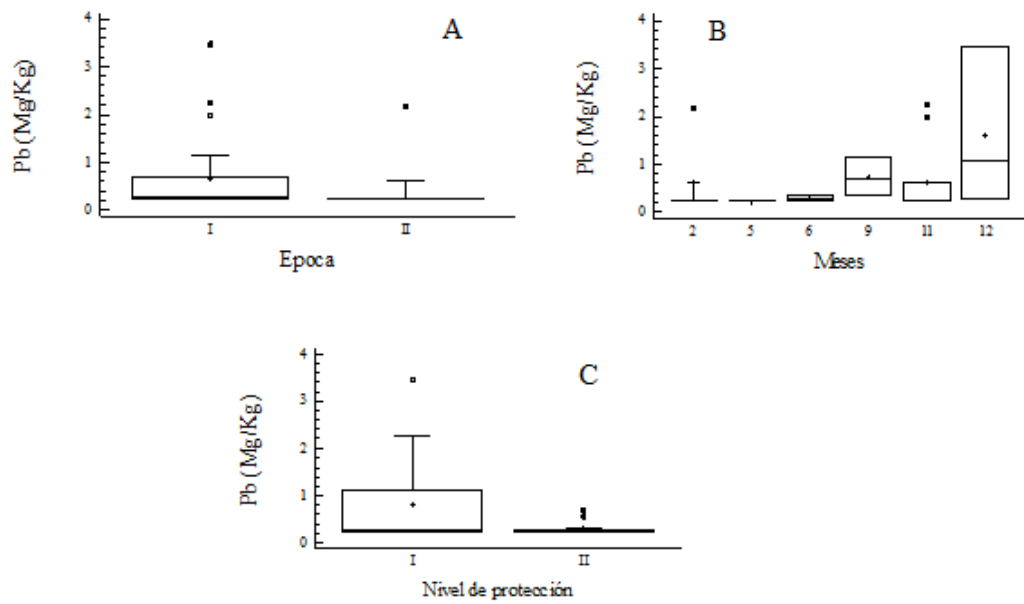


Figura 10. Box plot de las concentraciones de plomo (Pb) por A) época, B) meses y C) nivel de protección ambiental

Nota: A) época: seca (I) y lluviosa (II), B) meses cronológico: forma numérica en rango de 1 a 12 y C) nivel de protección ambiental: protegida (I) e intervenida (II)

## Cadmio

En el cadmio, las mayores concentraciones se registraron durante la época lluviosa (II). Mostrando un mayor incremento durante esta época. No se observaron diferencias significativas entre las concentraciones de este metal durante la época seca (I) y época lluviosa II) (Kruskal Wallis test,  $p > 0,05$ : 0,94).

Las concentraciones más altas se registraron en los meses de noviembre (época seca) y diciembre (época de transición hacia el período lluvioso). Mientras que las menores concentraciones se registraron en mayo (inicio de la época seca) y septiembre (época seca). No se registraron diferencias significativas entre las concentraciones de cadmio a nivel de los diferentes meses (Kruskal Wallis test,  $p > 0,05$ : 0,15).

A nivel de Protección del área protegida (I) y zona intervenida (II). Las mayores concentraciones de cadmio se registraron en el área protegida y las menores en el área intervenida. Sin embargo no existieron diferencias significativas entre dichas áreas (Kruskal Wallis test,  $p > 0,05$ : 0,16).

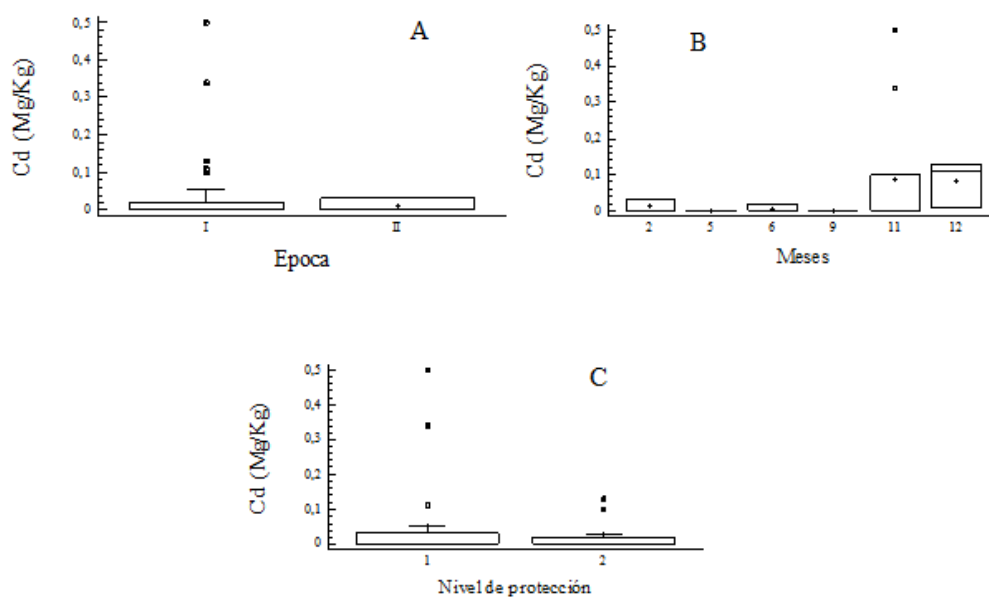


Figura 11. Box plot de las concentraciones de cadmio (Cd) por A) época, B) meses y C) nivel de protección ambiental

Nota: A) época: seca (I) y lluviosa (II), B) meses cronológico: forma numérica en rango de 1 a 12 y C) nivel de protección ambiental: protegida (I) e intervenida (II)

## pH

Referente al pH se registraron valores que oscilaron entre 7,2 a 9,78 mostrando el predominio de sedimentos básicos característicos de las zonas marino costeras. Se registraron diferencias significativas entre los meses muestreados con (Kruskal Wallis test,  $p > 0,05$ : 0,04).

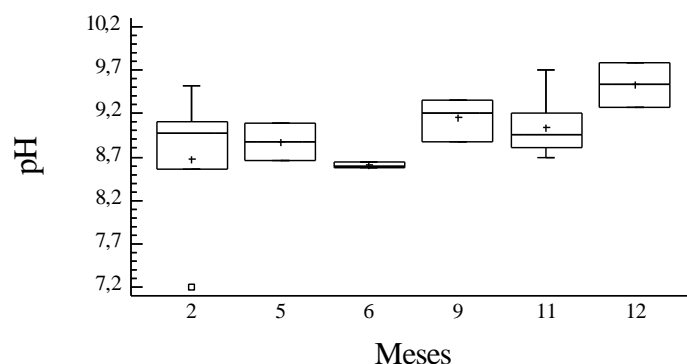


Figura 7. Variaciones temporales (meses) del pH muestreados en la Península de Santa Elena y Manabí durante el período 2015-2016.

Nota: Los meses cronológico se expresan de forma numérica en rango del 1 al 12.

### Hidrocarburos totales

Las concentraciones de hidrocarburos totales tuvieron una mayor variación durante la época seca (I) y las medianas más altas se observaron en la época lluviosa (II) (Figura 8). No se registraron diferencias significativas entre las concentraciones de hidrocarburos entre la época seca y lluviosa.

A nivel de las variaciones de hidrocarburos por meses de muestreo, se observó una mayor amplitud y variación durante noviembre y las menores fluctuaciones de las concentraciones se observaron en junio. No se evidencian diferencias significativas entre los meses de muestreo (Kruskal Wallis test,  $p > 0,05$ : 0,08) (Figura 8).

Las concentraciones de hidrocarburos en las zonas protegidas fueron mayores en relación a la zona intervenida, pero no hay diferencias significativas entre las concentraciones por el nivel de protección del sitio muestreado (Figura 8).

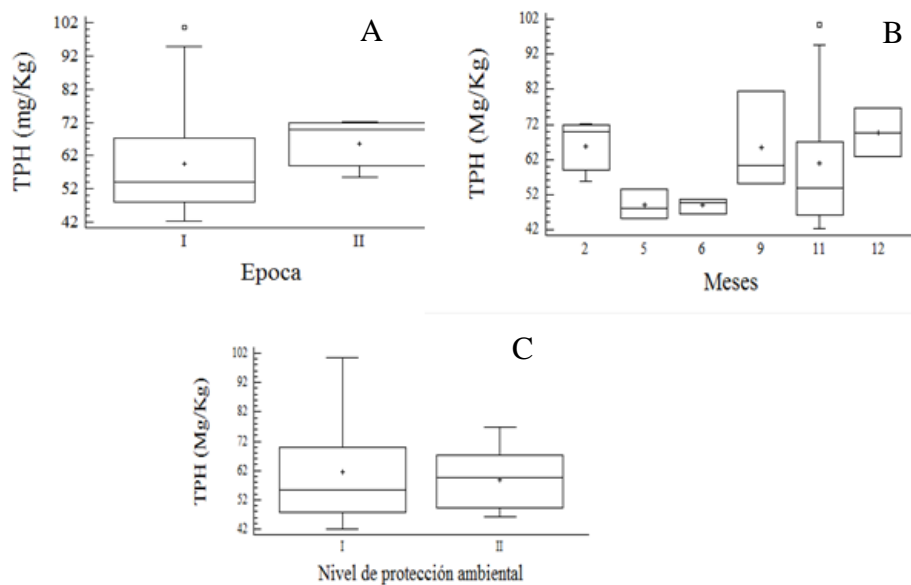


Figura 8. Box plot de las concentraciones de hidrocarburos totales (TPH) por A) época, B) meses, C) nivel de protección ambiental.

Nota: A) época: seca (I) y lluviosa (II), B) meses cronológico: forma numérica en rango de 1 a 12, C) nivel de protección ambiental: protegida (I) e intervenida (II)

## Discusión

Las concentraciones de pH alcanzaron los valores más básicos en noviembre (época seca) y diciembre (zona de transición). Sin embargo, no se registraron diferencias significativas de pH a nivel de época climatológica ni a nivel de sitios según su nivel de protección (áreas protegidas e intervenidas).

Por otro lado, los metales pesados tienden a estar más disponibles en el agua a pH ácido es un factor esencial en la solubilidad en sedimento (Sinche, 2007). Esto en cambio pudo haber influenciado a encontrar promedios de metales pesados superando el rango mínimo natural pero a su vez no superando el límite permisible.

Se observó en este estudio que los valores de Hg y Cd variaron desde no detectables hasta concentraciones que no llegaron a nivel crítico fuera de norma

Según los promedios obtenidos, la zona con mayor concentración de mercurio es en Chocolatera y Loberia con 0,05 mg/kg. En Loberia con 1,64 mg/kg para el parámetro plomo y para cadmio en 0,44 mg/kg para Playa Prieta. Por tal motivo es de suma importancia para estos estudios la determinación de las concentraciones naturales y de los aportes de origen antrópico de los metales pesados permite evaluar el nivel en que se encuentra afectada una zona determinada. Para este propósito es indispensable analizar tanto el agua como los sedimentos

De igual forma, los metales son acumulados activamente en el sedimento marino, dependiendo de las condiciones físicas y químicas del ambiente de deposición, muchos de los elementos que llegan son reciclados, pudiendo alguno de ellos volver a la columna de agua o pasar a la biota convirtiéndose en reservorios de elementos disueltos y suspendidos (Guiñez, Valdés, & Castillo, 2015).

Los efectos de los metales pesados en los ecosistemas marinos son de particular interés, porque son contaminantes que persisten en los sedimentos y pueden ser liberados en el agua, quedando disponibles para la biota marina. Pese a que se encuentren por debajo de los límites permisibles, su aumento representaría una potencial amenaza para el funcionamiento del ecosistema. Estos tienen efectos ecológicos importantes a través de su concentración, persistencia y sustancias tóxicas biodisponibles, incluso a concentraciones a nivel de trazas. (Vignesh, Dahms, Muthukumar, Vignesh, & James, 2016)

Al comparar con otros estudios relacionados, se observan diferencias significativas con trabajos sobre mercurio hallado en sedimento costero de la provincia

de El Oro, Ecuador. Estos sugieren una evidente incorporación antrópica en las localidades muestreadas lo cual representa un riesgo para la biota y la salud humana (Marin, Gonzalez, Lapo, Molina & Lemus, 2016).

Por otro lado, los valores de hidrocarburos totales que se encontraron en el sedimento no superó las concentraciones permisibles según la normativa ecuatoriana (ver Tabla #1), pero es necesario esclarecer que la normativa utilizada no es aplicable al lugar específico del muestreo ya que como se explica en marco legal, Ecuador no cuenta con normativa diseñada específicamente para sedimentos acuático. Romero, Martínez, Brito & Rodríguez (2013) instan que para estimar el grado de toxicidad de los hidrocarburos sobre los organismos vivos, y cuyos resultados escatiman que aquellas concentraciones que producen 50% de mortalidad se hallan en un rango que oscila en 0.5 mg/L y 10 mg/L; por debajo de esto, se considera natural. Estos valores son contemplados por la normativa de Ecuador como límites permisibles para la preservación de la vida acuática en agua marina.

Estudios en el litoral ecuatoriano demostraron de que la existe presencia de hidrocarburos disueltos y dispersos aunque las concentraciones se encontraron por debajo de los límites permisibles se recomienda realizar monitoreos para establecer antecedentes para futuros estudios (Rodríguez, 2007)

Además, según Wattayakorn & Rungsupa (2012) mencionan que los hidrocarburos con baja densidad (gasolina, fuel oil) tienden a evaporarse con rapidez, mientras que aquellos con mayor densidad son menos volátiles y se rezagan en partículas como parte de la columna de agua. Esto puede haber causado que las concentraciones se encuentren suspendidas en el agua. Ramos, Bastidas & García (2012) mencionan que las principales fuentes de contaminación directa por

hidrocarburos proviene de actividades antrópicas como casco de buques, amarras, defensas e instalaciones de acceso (escalones, escalas y rampa).

Cabe señalar que las concentraciones mas elevadas se registraron en Playa Prieta (100, 58 mg/kg), Loberia (94,78 mg/kg), Chocolatera (81,45 mg/kg) que se encuentran dentro de territorio de áreas protegidas. Esto se contrapone a su nivel de proteccion con respecto a la concentracion de elementos que suponen estar ligados por actividades del hombre.

Asimismo, los niveles encontrados de hidrocarburos en litorales rocosos contradice lo que Romero, Martínez, Brito, & Rodríguez (2013) manifiesta acerca de la contaminación de sedimentos por hidrocarburos en zonas intermareales dependen de la geomorfología y características del sedimento ya que generalmente las costas rocosas expuestas tienden a desviar la velocidad y energía de las olas rompientes lejos del litoral, manteniendo alejada, entonces, la presencia de hidrocarburos en plantas y/o animales de la superficie.

## **Conclusiones**

Este estudio permitió demostrar la existencia de contaminantes persistentes como hidrocarburos totales, metales pesados como mercurio, plomo y cadmio en sedimentos en todos los sitios estudiados, los cuales incluyen zonas protegidas similares, los cuales pueden estar afectando la flora y fauna marina que albergan. Se determinó, que si hay fluctuaciones temporales pero se observó tendencias distintas a nivel de los diferentes contaminantes, y localidades, así las concentraciones de mercurio aumentaron en los sitios tanto en Santa Elena y Manabí; plomo mantuvo bajas concentraciones y se mantuvieron constantes en Manabí, no así en Santa Elena que



mostraron fluctuaciones irregulares; las concentraciones de cadmio disminuyeron en el tiempo, al igual que los hidrocarburos en ambas localidades.

El metal detectado en todos los muestreos y con las concentraciones más cercanas al límite permisible fue el mercurio. Los otros elementos se encontraron por debajo de los límites máximos permisibles establecidos por las normas nacionales e internacionales. No se encontraron diferencias significativas estadísticamente, de las concentraciones de los contaminantes y sus variaciones con a nivel de: época (lluviosa o seca), meses de muestreo y el nivel de protección (protegida o intervenida). Se detectó la presencia de mercurio en todas las estaciones de muestreo. La concentración mayor se encontró en La Chocolatera en junio del 2016, registrándose las concentraciones más próximas al límite permisible establecido por la Norma Canadiense. Las concentraciones más altas de plomo y cadmio se registraron en La Lobería.

Las tres concentraciones mayores de TPH se registraron en Playa Prieta, Loberia y Chocolatera que se encuentran dentro del Sistema Nacional de Áreas Protegidas del Ecuador lo cual indicaría que, a pesar de que esten siendo protegidas por el estado, esta variable no esta asegurando la presencia o ausencia de contaminantes como se creería. Al contrario, se demostró que existen picos mas altos presentes en el area protegida comparados con el area intervenida.

Se recomienda especialmente el monitoreo de estos contaminantes para poder contar con un número de muestreos significativos y poder contar con información cuantitativa y técnica que permita evaluar tendencias en las fluctuaciones espacio-temporales de los contaminantes e implementar medidas de manejo para el uso sostenido de los litorales rocosos, también se recomienda hacer estudio de biodisponibilidad y formas químicas que estén siendo acumuladas en los sitios de

estudio. Adicionalmente se debería hacer análisis ecotoxicológicos en especies de consumo humano para determinar posibles afectaciones a la salud pública.

### **Bibliografía**

- Acedo, M., Peinado, D., Mocanu, C., & Rodríguez, C. (2017). Porfiria cutánea tarda: 2 casos inducidos por el virus de la hepatitis C. Congreso Nacional del Laboratorio Clínico, 234-238.
- Acosta, V., Lodeiros, C., Senior, W., & Martínez, G. (2012). Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *Interciencia*.
- Aldoghachi, M. A., Jasim, R., M., Motior, Y., I., & SofianAzirun, M. (2016). ACUTE TOXICITY AND BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN RED TILAPIA FISH *JAPS: Journal of Animal & Plant Sciences Vol. 26*(Fascículo 2), 10187081.
- Bautista, F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. Volumen I*. Yucatán, México: UADY
- Borja, A., Fernández, J., & Orive, E. (2012). Aplicación de métodos numéricos al estudio de la distribución de los organismos bentónicos del intermareal rocoso de Vizcaya. *Oecología Aquatica*, 147-157.
- Brito, F., Martínez, G., & Romero, D. (2014). Distribución de los hidrocarburos alifáticos en los sedimentos superficiales de El Morro de Puerto Santo, Estado Sucre, Venezuela. 151-160.
- Burgess, R., Berry, W., Mount, D., & Di Toro, D. (2013). Mechanistic sediment quality guidelines based on contaminant bioavailability: equilibrium partitioning sediment benchmarks. *Environmental toxicology and chemistry*, 102-114.
- Crowe, T. P., Thompson, R. C., Bray, S., & Hawkins, S. J. (2000). Impacts of anthropogenic stress on rocky intertidal communities. *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery*, 7(4), 273-297.
- Cabral-Oliveira, J., Mendes, S., & Pardal, M. (2015). Trace elements in edible rocky shore species: effect of sewage discharges and human health risk implications. *Human and Ecological Risk Assessment: and international journal*, 135-145.
- Canedo-López, Y., Ruiz-Marín, A., & Chi-Ayi, J. (2014). *DIAGNÓSTICO DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN SEDIMENTO SUPERFICIAL DE LA LAGUNA DE TÉRMINOS CAMPECHE: UNA APROXIMACIÓN ESTADÍSTICA*. Campeche, México: REVISTA AIDIS de

Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica. Vol. 7, No. 2, 95 – 104.

- Castro, G., & Valdés, J. (2012). *Concentración de metales pesados (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb) en la biota y sedimentos de una playa artificial, en la bahía San Jorge 23°S, norte de Chile*. Valparaíso, Chile: Lat. Am. J. Aquat. Res. vol.40 no.2 . Obtenido de [http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0718-560X2012000200003](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-560X2012000200003)
- Castro, G., & Valdés, J. (2012). Concentración de metales pesados (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb) en la biota y sedimentos de una playa artificial, en la bahía San Jorge 23°S, norte de Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 67-81.
- CESTTA. (2016). Alcance de acreditación por el Servicio de Acreditación Ecuatoriano (SAE). Laboratorio del Centro de Servicios Técnicos y de Transferencia y Tecnología Ambiental. Riobamba, Ecuador: ESPOCH.
- Chalén, F. (2010). Presence of hydrocarbons in the ecuadorian coast fishery survey T03/10/02D. *Revista de Ciencias del Mar y Limnología*. , 4(2), 67-92.
- Comisión de Legislación y Codificación (10 de septiembre de 2004). Ley de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental [Ley 20 de 2004] R.O. Suplemento 418
- Constitución Política de la República del Ecuador [Const.] (2008) R.O. 449 Legis.
- Cruz, F. (2013). Efecto de la contaminación por metales pesados en los ecosistemas costeros del sureste de México. *Kuxulkab*, 65-68.
- Cruz, M. (2013). Moluscos bivalvos perforadores de rocas en la zona intermareal de la provincia de Esmeraldas-Ecuador 2002-2005.
- De Santana, A., Vázquez, E., González, A., & Beretta, M. (2014). Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos del río Sao Francisco- Estado de Bahía-Brasil. *Revista Electronica de Gestao e Tecnologias Ambientais*.
- EPA. (1996). Method 3050B. Acids digestion of sediments, sludgs and soils.
- Eróstegui, C. (2012). Contaminación por metales pesados. *Revista Científica Ciencia Médica* .
- Gaete, H., Aránguiz, F., Cienfuegos, G., & Tejos, M. (2007). Heavy metals and toxicity of waters of the Aconcagua River in Chile. *Química Nova*.
- Galán, E., & Romero, A. (2012). Contaminación de suelos por metales pesados. *Universidad de Sevilla*, 48-60.

- García, E., Calvo, L., Founaud, B., Romero, N., & Rello, L. (2016). El laboratorio clínico en la exposición al plomo: ¿del diagnóstico de intoxicaciones agudas al cribado neonatal? *Epidemiología Ambiental*, 16(2), 103-110.
- Gao, X., & Chen-Tung, A. (2012). Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Reserach*, 1901-1911.
- Gao, X., & Li, P. (2012). Concentration and fractionation of trace metals in surface sediments of intertidal Bohau Bay, China. *Marine pollution bulletin*, 1529-1536.
- García, S. (2011). Organismos móviles y sésiles del litoral rocoso del Pacífico Colombiano: una guía visual para su identificación. *Pontificia Javeriana de Colombia*.
- Gong, Y. Y., Zhao, X., Cai, Z. Q., O'reilly, S. E., Hao, X. D., & Zhao, D. Y. (2014). A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: influence on the fate, transport and remediation of oil spills. . *Mar. Pollut. Bull.* 79, 16–33.
- Grey, A., & Domínguez, V. (2017). Caracterización y análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los sedimentos marinos de la bahía Manzanillo y su influencia en los procesos de biodegradación.
- Guíñez, M., Valdés, J., & Castillo, A. (2015). *Contenido de metales en sedimentos y en Emerita analoga (Stimpson, 1857), en bahía Mejillones del Sur, Chile*. Valparaíso, Chile: Lat. Am. J. Aquat. Res. vol.43 no.1.
- Housecroft, C., & Sharpe, A. (2006). *Química Inorgánica*. Madrid: Pearson Educación S.A.
- Khan, M. Z. H., Hasan, M. R., Khan, M., Aktar, S., & Fatema, K. (2017). Distribution of Heavy Metals in Surface Sediments of the Bay of Bengal Coast. *Journal of Toxicology*, 2017, 7. doi: 10.1155/2017/9235764.
- Legendre, P. (1998). *Numerical Ecological*. Canadá: Elsevier.
- Lizano, O., Alfaro, E., & Salazar, A. (2012). *Un método para evaluar el enriquecimiento de metales en sedimentos marinos en Costa Rica*. San José, Costa Rica: Centro de Investigación en Ciencias Atómicas Nucleares y Moleculares (CICANUM). Universidad de Costa Rica.
- Lozada, M., Magalí, M., & Dionisi, H. (2014). La biorremediación de ambientes costeros contaminados con hidrocarburos. *Fondo Editorial Provincial*.
- Maddela, N., Scalvenzi, L., & Kadiyala, V. (2016). Microbial degradation of total petroleum hydrocarbons in crude oil: a field-scale study at the low-land rainforest of Ecuador. *Environmental Technology*, 1-24.
- Madsen, M. (2013). Efectos de la contaminación en los océanos y la vida marina. *Boletín del OIEA, División de Información Pública del OIEA*, 24-25.

- Mancera-Rodríguez., & Álvarez-León. (2006). ESTADO DEL CONOCIMIENTO DE LAS CONCENTRACIONES DE MERCURIO Y OTROS METALES PESADOS EN PECES DULCEACUÍCOLAS DE COLOMBIA. *Acta Biológica Colombiana, Vol. 11 No. 1*, 3-23.
- Mathivanan, K., & Rajaram, R. d. (2014). Anthropogenic influences on toxic metals in water and sediment samples collected from industrially polluted Cuddalore coast, Southeast coast of India. *Environmental Earth Sciences*, 72(4), 997-1010.
- Mallins, D. (2013). *Biological effects*. Elsevier.
- Mestanza, J. (22 de noviembre de 2014). *La Chocolatera, reserva de Santa Elena*. Obtenido de <http://especiales.elcomercio.com/planeta-ideas/planeta/planeta-22-de-noviembre/la-chocolatera--reserva-de-santa-elena>
- Ministerio del Ambiente del Ecuador. (s.f.). *Términos de Referencia. Inventarios cuantitativos submareales e intermareales de biodiversidad marina en 6 áreas marino costeras protegidas y 4 zonas de posible expansión*.
- Ministerio del Ambiente. (2011). *Principios y criterios para la calificación y selección para el otorgamiento de cupos de patente de operación turística y recreacional para la actividad de buceo recreacional dentro del área protegida Parque Nacional Machalilla*. Quito, Ecuador : MAE.
- Ministerio del Ambiente del Ecuador. (abril de 2017). *Áreas Protegidas*. Obtenido de ¿Qué son las áreas protegidas?: <http://www.ambiente.gob.ec/areas-protegidas-3/>
- Ministerio del Ambiente del Ecuador. (abril de 2017). *Parque Nacional Machalilla*. Obtenido de Áreas Protegidas del Ecuador: <http://areasprotegidas.ambiente.gob.ec/es/areas-protegidas/parque-nacional-machalilla>
- Ministerio del Ambiente (04 de noviembre de 2015). Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio del Ambiente [Acuerdo Ministerial 061 de 2015] R.O. 387
- Mite, F., Carrillo, M., & Durango, W. (2010). *AVANCES DEL MONITOREO DE PRESENCIA DE CADMIO EN ALMENDRAS DE CACAO, SUELOS Y AGUAS EN ECUADOR*. Santo Domingo, Ecuador: XII Congreso Ecuatoriano de la Ciencia del Suelo.
- OSPAR Commission. (2000). *Background Reference Concentrations (BRCs) and Ecotoxicological Assessment Criteria (EACs)* MON 00/5/Info 4-E. London.
- Parra, E. (2014). Aves silvestres como bioindicadores de contaminación ambiental y metales pesados. *CES Salud Pública*, 5(1), 59-69.
- Pérez, P., & Azona, M. (julio-septiembre de 2012). Los efectos del cadmio en la salud. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, 17(3), 199-205.

- Rahmanpour, S., & Ghorghani, N. (2014). Heavy metal in water and aquatic organisms from different intertidal ecosystems, Persian Gulf. *Environmental monitoring and assessment*, 5401-5409.
- Ramos, R., Bastidas, C., & García, E. (2012). *Toxicity assays of marine sediments from western Venezuela*. *Ciencias marinas*, 119-127.
- Rodriguez, E. (2007). *FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO DE ALGUNOS METALES PESADOS EN LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA ZONA MARINO-COSTERA DE CUMANÁ, ESTADO SUCRE, VENEZUELA*. Obtenido de Research Gate: [https://www.researchgate.net/publication/303873827\\_FRACCIONAMIENTO\\_GEOQUIMICO\\_DE\\_ALGUNOS\\_METALES\\_PESADOS\\_EN\\_LOS\\_SEDIMIENTOS\\_SUPERFICIALES\\_DE\\_LA\\_ZONA\\_MARINO-COSTERA\\_DE\\_CUMANA\\_ESTADO\\_SUCRE\\_VENEZUELA](https://www.researchgate.net/publication/303873827_FRACCIONAMIENTO_GEOQUIMICO_DE_ALGUNOS_METALES_PESADOS_EN_LOS_SEDIMIENTOS_SUPERFICIALES_DE_LA_ZONA_MARINO-COSTERA_DE_CUMANA_ESTADO_SUCRE_VENEZUELA)
- Sinche, M. (2007). Evaluación del comportamiento ambiental de los contaminantes en residuos sólidos mineros metalúrgicos (RSMM) por el método de extracciones secuenciales y aplicación de modelos de movilidad y transporte. *Revista del Instituto de Investigaciones*, 10(19), 76-86.
- Skoog, D., West, D., Holler, J., & Crouch, S. (2015). *Fundamentos de química analítica* (Novena ed.): Cengage Learning Editores.
- Spiro, T., & Stigliani, W. (2004). *Química medioambiental* (Segunda ed.). Madrid: Pearson Educación S.A
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2014 ). Heavy Metals Toxicity and the Environment. *NIH Public Access*, 101, 133–164.
- Valdés, C., & Calderón, J. (2012). *Contenido de metales en sedimentos y organismos bentónicos de la bahía San Jorge, Antofagasta, Chile*. Antofagasta, Chile: Vol. 47, N°1: 121-133.
- Vignesh, S., Dahms, H. U., Muthukumar, K., Vignesh, G., & James, R. A. (2016). Biomonitoring along the Tropical Southern Indian Coast with Multiple Biomarkers. [Article]. *PLoS One*, 11(12). doi: 10.1371/journal.pone.0154105
- Villarreal de la Torre, D., Sánchez, J., & Cañarte, J. (2016). Comparación y valoración de mercurio (Hg) y cadmio (Cd) en la especie Dorado (*Coryphaena hippurus*) que se consume en Manta, Ecuador. *Revista la Técnica*, 32-42.
- Vinueza, L., Post, A., Guarderas, P., Smith, F., & Idrovo, F. (2014). Ecosystem-based management for rocky shores of the Galapagos Islands. *Springer International Publishing*.
- Wang, C.-M., Wang, Y., & Xie, Z.-K. (2013). Insights into the reaction mechanism of methanol-to-olefins conversion in HSAPO-34 from first principles: are olefins themselves the dominating hydrocarbon pool species? *Journal of catalysis*, 8-19.

Wattayakorn, G., & Rungsupa, S. (2012). Petroleum hydrocarbon residues in the marine environment of Koh Sichang-Sriracha, Thailand.

## **Anexos**

**Anexo 1. Principales descriptores estadísticos de los contaminantes registrados en los sedimentos de los sitios de estudio. (Promedio: X y desviación estándar S).**

| Variables | Promedio | Desviación estándar |
|-----------|----------|---------------------|
| TPH       | 60,65    | 14,91               |
| Hg        | 0,036    | 0,037               |
| Pb        | 0,66     | 0,82                |
| Cd        | 0,45     | 0,11                |
| pH        | 8,97     | 0,48                |