

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

Geoquímica de metales pesados en Golfo de Guayaquil; implicancias
ambientales

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

Ingeniera en Geología

Presentado por:

Daniela Margarita Paz Barzola

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2021

DEDICATORIA

El presente proyecto lo dedico a mi familia.

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a los profesores que he tenido a lo largo de mi carrera universitaria, gracias a mis compañeros y a mi familia que me apoyó siempre.

DECLARACIÓN EXPRESA

“Los derechos de titularidad y explotación, me corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; *Daniela Margarita Paz Barzola* y doy mi consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual”



Daniela Margarita
Paz Barzola

EVALUADORES



Firmado electrónicamente por:
**DAVID RICARDO
ALTAMIRANO
MORAN**

Ing. David Altamirano

PROFESOR DE LA MATERIA



Firmado electrónicamente por:
**DANIEL OMAR
GARCES LEON**

Ing. Daniel Garcés

PROFESOR TUTOR

RESUMEN

Actualmente las ciudades enfrentan una gran problemática al tratar de mantener su ritmo de desarrollo sin comprometer los recursos. El Golfo de Guayaquil es una zona donde se desarrollan múltiples sectores productivos y que a su vez alberga el 83% de los manglares del país. El objetivo del presente trabajo es evaluar el comportamiento geoquímico de los metales pesados en el golfo mediante la estimación del grado y distribución de la contaminación en el período 2019-2021 para el conocimiento de la situación actual y evitar en la medida de lo posible comprometer los recursos. Se emplearon reportes químicos mensuales de muestras de sedimentos obtenidos del catálogo público de la empresa CGU S.A. Se determinó las zonas de acumulación y el nivel de contaminación por medio del método de indexación, finalmente se correlacionaron los datos y se realizó un análisis de conglomerados para determinar las posibles fuentes. Se evidenció una acumulación de metales pesados y contaminación de Cu y Cr en la zona norte correspondiente a 3 esteros de la ciudad de Guayaquil. El período comprendido por el 2020 fue el que presentó un mayor grado de contaminación con respecto a los otros períodos. Las zonas que en general registraron la mayor acumulación son las que presentan una mayor carga de contaminación de sedimentos. El nivel de riesgo ecológico en todos los períodos permaneció bajo. las posibles fuentes de contaminación están asociadas a la actividad antropogénica proveniente de los diferentes sectores productivos en torno al golfo.

Palabras Clave: geoquímica, metales pesados, contaminación, sedimentos.

ABSTRACT

At present, cities face a major problem in trying to maintain their pace of development without compromising resources. The Gulf of Guayaquil is an area where multiple productive sectors are developed and where 83% of the country's mangroves are located. The objective of this work is to evaluate the geochemical behavior of heavy metals in the gulf by estimating the degree and distribution of contamination in the period 2019-2021 to know the current situation and avoid compromising resources as much as possible. Monthly chemical reports of sediment samples obtained from the public catalog of the company CGU S.A. were used. The accumulation zones and the level of contamination were determined by the indexation method, finally the data were correlated, and a cluster analysis was performed to determine the possible sources. An accumulation of heavy metals and contamination of Cu and Cr was evidenced in the northern zone corresponding to 3 streams of the city of Guayaquil. The period from 2020 was the one with the highest level of contamination compared to the other periods. The areas that in general registered the highest accumulation were those with the highest load of sediment contamination. The level of ecological risk in all periods remained low. The possible sources of contamination were associated with the anthropogenic activity coming from the different productive sectors around the gulf.

Keywords: *geochemistry, heavy metals, contamination, sediments.*

ÍNDICE GENERAL

EVALUADORES	V
RESUMEN.....	VI
<i>ABSTRACT</i>	VII
ABREVIATURAS	XI
SIMBOLOGÍA	XII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XV
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Descripción del problema	1
1.2 Justificación del problema.....	2
1.3 Objetivos.....	2
1.3.1 Objetivo General	2
1.3.2 Objetivos Específicos	2
1.4 Área de estudio.....	3
1.5 Generalidades	3
1.5.1 Población	3
1.5.2 Uso de suelos.....	4
1.5.3 Economía	5
1.6 Contexto Geológico	6
1.6.1 Geodinámica	6
1.6.2 Geología regional y local.....	7
1.6.3 Geomorfología	8
CAPÍTULO 2	10

2.	MARCO TEÓRICO	10
2.1	Metales pesados.....	10
2.2	Estudios en el ámbito Internacional	10
2.3	Estudios en el ámbito Nacional.....	12
2.4	Aspectos legales.....	13
CAPÍTULO 3.....		16
3.	METODOLOGÍA	16
3.1	Recolección de datos.....	16
3.1.1	Muestras de agua.....	17
3.1.2	Muestras de sedimentos	17
3.2	Análisis de datos.....	18
3.3	Cuantificación de metales pesados	18
3.3.1	Distribución numérica de concentraciones.....	18
3.3.2	Distribución espacial de concentraciones	19
3.4	Índices de contaminación	20
3.4.1	Índice de Geo-acumulación (<i>Igeo</i>)	20
3.4.2	Factor de contaminación (CF).....	21
3.4.3	Índice de Carga de Contaminación (PLI)	22
3.4.4	Índice de Riesgo Ecológico Potencial (RI)	22
3.5	Análisis estadístico	23
CAPÍTULO 4.....		24
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	24
4.1	Recolección de datos.....	24
4.2	Análisis de datos.....	24
4.3	Cuantificación de metales pesados	26

4.3.1	Arsénico	26
4.3.2	Cobre	29
4.3.3	Cromo	33
4.3.4	Plomo	37
4.3.5	Zinc	41
4.4	Índices de contaminación	46
4.5	Análisis estadístico	49
CAPÍTULO 5		56
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	56
5.1	Conclusiones	56
5.2	Recomendaciones	58
BIBLIOGRAFÍA		59

ABREVIATURAS

APG	Autoridad Portuaria de Guayaquil
BCE	Banco Central del Ecuador
BID	Banco Interamericano de Desarrollo
BNA	Bloque Norandino
CEPAL	Comisión Económica para América Latina y El Caribe
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
GG	Golfo de Guayaquil
ISQG	Directrices Provisionales sobre la Calidad de los Sedimentos
LMP	Límite Máximo Permisible
ODS	Objetivo de Desarrollo Sostenible
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PEL	Nivel de Efecto Probable
TEL	Nivel de Efecto Umbral
TULSMA	Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente

SIMBOLOGÍA

Ag	Plata
As	Arsénico
Be	Berilio
Cd	Cadmio
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Hg	Mercurio
kg	Kilogramo
m	Metro
mg	Miligramo
Pb	Plomo
pH	Potencial de Hidrógeno
Ni	Níquel
Sb	Antimonio
Se	Selenio
Ta	Tántalo
Zn	Zinc

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Mapa de área de estudio, Golfo de Guayaquil.....	3
Figura 1.2. Mapa de uso de suelos del área de estudio.....	5
Figura 1.3. A. Esquema estructural del BNA modificado por (Ego et al., 1996). B. Esquema estructural del Golfo de Guayaquil modificado por (Deniaud et al., 1999; Witt, 2002).....	7
Figura 1.4. Discontinuidades paleobatimétricas de las Formaciones Sedimentarias presentes en el Golfo de Guayaquil e Isla Puná (Cobos & Montenegro, 2010).	8
Figura 3.1. Esquema metodológico.....	16
Figura 3.2 Ventana Geostatistical wizard para interpolación elíptica	20
Figura 4.1. Ubicación geográfica de puntos de interés	25
Figura 4 2. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de As para el año 2019.	26
Figura 4 3. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de As para el año 2020.	27
Figura 4 4. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de As para el año 2021.	28
Figura 4.5. Mapas de concentración de As respecto a la media de concentración anual.	29
Figura 4 6. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cu para el año 2019.	30
Figura 4 7. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cu para el año 2020.	31
Figura 4 8. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cu para el año 2021.	32
Figura 4.9. Mapas de concentración de Cu respecto a la media de concentración anual.	33
Figura 4 10. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cr para el año 2019.	34
Figura 4 11. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cr para el año 2020.	35

Figura 4.12. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cr para el año 2021.	36
Figura 4.13. Mapas de concentración de Cr respecto a la media de concentración anual.	37
Figura 4 14. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Pb para el año 2019.	38
Figura 4 15. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Pb para el año 2020.	39
Figura 4 16. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Pb para el año 2021.	40
Figura 4.17. Mapas de concentración de Pb respecto a la media de concentración anual.	41
Figura 4 18. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Zn para el año 2019.	42
Figura 4 19. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Zn para el año 2020.	43
Figura 4 20. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Zn para el año 2021.	44
Figura 4.21. Mapas de concentración de Zn respecto a la media de concentración anual.	45
Figura 4.22 Diagrama de barras de concentraciones máximas de metales pesados.	46
Figura 4.23. Diagrama de cajas y bigotes de valores de Igeo con respecto a los metales pesados.	47
Figura 4.24. Diagrama de cajas y bigotes de valores de CF con respecto a los metales pesados.	47
Figura 4.25. Diagrama de cajas y bigotes de valores de PLI con respecto a los metales pesados.	48
Figura 4.26. Diagrama de cajas y bigotes de valores de RI con respecto a los metales pesados.	49
Figura 4.27 Diagrama de dispersión de puntos muestreados según factores.....	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Micronutrientes y macronutrientes esenciales para el funcionamiento de los organismos vivos (Siegel, 2002).....	10
Tabla 2.2. Estudios relacionados a metales pesados en el marco internacional.	12
Tabla 2.3. Estudios relacionados a metales pesados en el marco nacional	13
Tabla 3.1. Límites de concentración de metales pesados según guías nacionales e internacionales(CCME, 2001; MAE-TULSMA, 2015).....	19
Tabla 3.2. Clasificación Igeo respecto a calidad de sedimentos (USDoE, 2020).	21
Tabla 3.3. Nivel de contaminación respecto al valor de CF (MAE-TULSMA, 2015). 21	
Tabla 3.4. Valores de RI (Liu et al., 2021).....	23
Tabla 4.1. Coordenadas UTM de los puntos de interés	25
Tabla 4.2. Análisis de correlación entre metales pesados en el 2019.....	50
Tabla 4.3. Análisis de correlación entre metales pesados en el 2020.....	51
Tabla 4.4. Análisis de correlación entre metales pesados en el 2021.....	51
Tabla 4.5 Matriz de componente rotado.....	52

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción del problema

En la actualidad, las ciudades enfrentan múltiples problemas para mantener su ritmo de desarrollo sin comprometer los recursos (ONU, 2018). La Agenda 2030 a través de los Objetivos de Desarrollo Sostenible plantea metas que ayuden a las ciudades y comunidades de todo el mundo a vencer estos problemas mientras se aprovecha de una mejor manera los recursos y se reduce en la medida de lo posible la contaminación y la pobreza.

La conservación de cuerpos de agua es un tema ampliamente desarrollado por organismos internacionales como la CEPAL y el BID. Uno de los principales desafíos de los países de América Latina y el Caribe es el control de la contaminación y la conservación de estos ecosistemas (Pochat et al., 2018).

La zona de estudio corresponde al Golfo de Guayaquil, que contiene uno de los estuarios más extensos de las costas del Pacífico en América Latina concentrando el 83% de los manglares del país (FAO, 2005). Estudios previos sobre la contaminación en el estuario muestran concentraciones de metales pesados por encima de los niveles permisibles (Navarrete-Forero et al., 2019). Una alta concentración de metales pesados puede provocar efectos adversos graves para el medio ambiente y la salud (Pochat et al., 2018).

La contaminación por metales pesados en los afluentes es un tema común en el Ecuador y está relacionado generalmente con la minería. Sin embargo, el Golfo de Guayaquil es una zona donde se desarrollan múltiples sectores productivos por lo que el origen de la contaminación puede provenir de diferentes fuentes que van desde la actividad doméstica, agrícola, las industrias y la minería. Uno de los temas en los que más debería ponerse énfasis es la geoquímica ambiental que permite la delimitación del grado y extensión de la contaminación.

1.2 Justificación del problema

La presente investigación aporta al conocimiento de la situación actual de la contaminación de metales pesados en el Golfo de Guayaquil ya que se comprometen recursos como el agua y suelo de gran importancia para el desarrollo de las comunidades cercanas. Alrededor del Golfo de Guayaquil se asienta una de las ciudades de mayor desarrollo económico del país, Guayaquil. La ciudad de Guayaquil es la más poblada del litoral con 2.72 millones de habitantes. El presente proyecto podrá ser de ayuda para llevar a Guayaquil y a las demás ciudades asentadas alrededor del golfo hacia el camino de la sostenibilidad ambiental.

La comprensión de la geoquímica de los metales pesados es importante para conocer cómo afecta la contaminación de estos en el desarrollo de actividades económicas y en el medio ambiente. Además, propicia el desarrollo y ejecución de planes de mitigación.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Evaluar el comportamiento geoquímico de metales pesados en el Golfo de Guayaquil mediante la estimación del grado y la distribución de la contaminación en el período 2019-2021.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Evaluar la contaminación por metales pesados mediante el enfoque de indexación y directrices de calidad, determinando el impacto ambiental.
2. Emplear Sistemas de Información Geográfica para la elaboración de mapas que permitan determinar zonas de mayor concentración.
3. Discutir escenarios de 2019, 2020 y 2021 por medio de la comparación respecto a la concentración de metales y grado de contaminación.

1.4 Área de estudio

El área de estudio está ubicado al sureste del Ecuador en la costa del Océano Pacífico y forma parte del sector denominado Golfo de Guayaquil (GG). El GG es la entrante de agua más grande del Pacífico en América Latina con una extensión de 200 km N-S desde la Punta de Santa Elena (500000E, 9758675.3N) en Ecuador hasta Cabo Blanco (492597.8E, 9535765,1N) en Perú y un área de 13 711 km² y su profundidad varía entre 20 y 280 m. La superficie aproximada del área de estudio seleccionada es de 7 989.02 km² (Fig. 1.1).

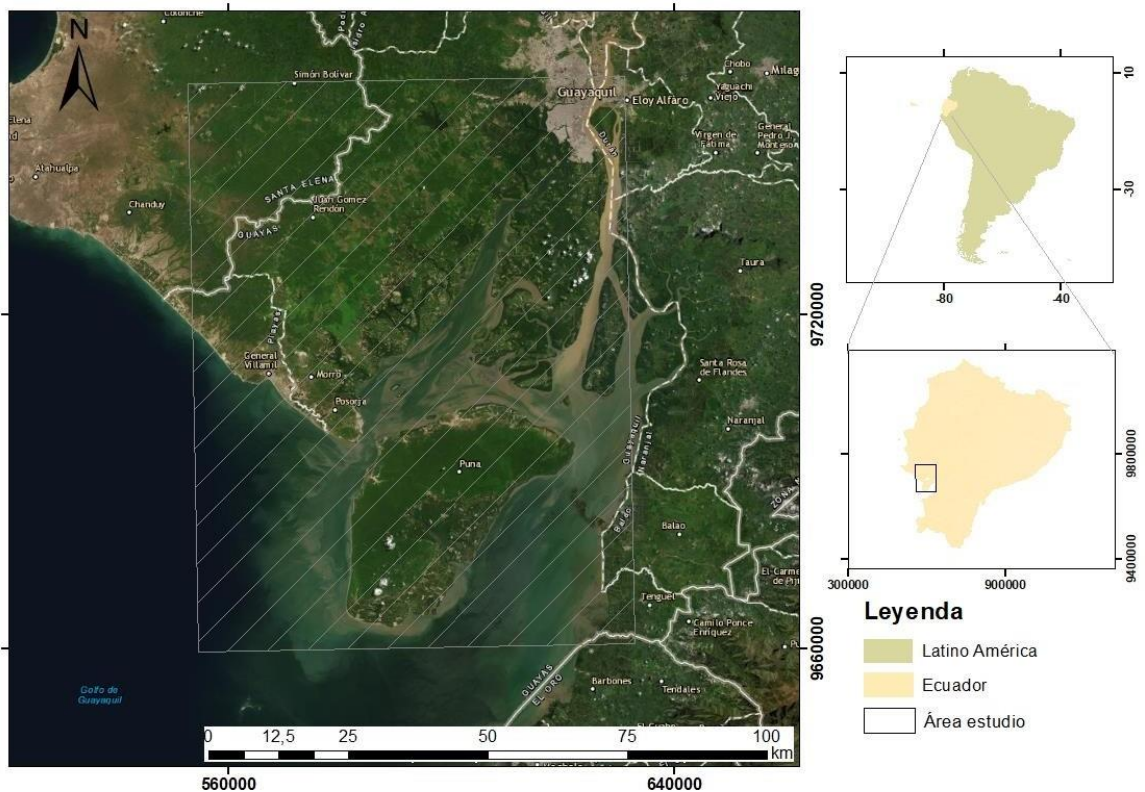


Figura 1.1 Mapa de área de estudio, Golfo de Guayaquil

1.5 Generalidades

1.5.1 Población

El área de influencia del GG para este estudio incluye los cantones asentados a los alrededores del golfo pertenecientes a la provincia de Guayas: Guayaquil,

Durán, Naranjal y Balao. Según datos de la prefectura del Guayas, Guayaquil es el cantón con la mayor población del litoral con un total de 2.72 millones, seguido de Durán con 315 mil, Naranjal con 53 mil y Balao con 26 mil habitantes.

1.5.2 Uso de suelos

La Figura 1.2 muestra los distintos usos de suelo y coberturas para el área de estudio. Las coberturas predominantes corresponden a los manglares y vegetación arbustiva y herbácea con un área de 2 283 km² y 647 km², respectivamente. Sobre el uso de suelo, predominan las camaroneras 845 km², las zonas agrícolas 338 km² y las áreas pobladas con 192 km². Además, se presentan zonas de vegetación natural, plantaciones forestales y pastizales con una extensión total de 1205 km².

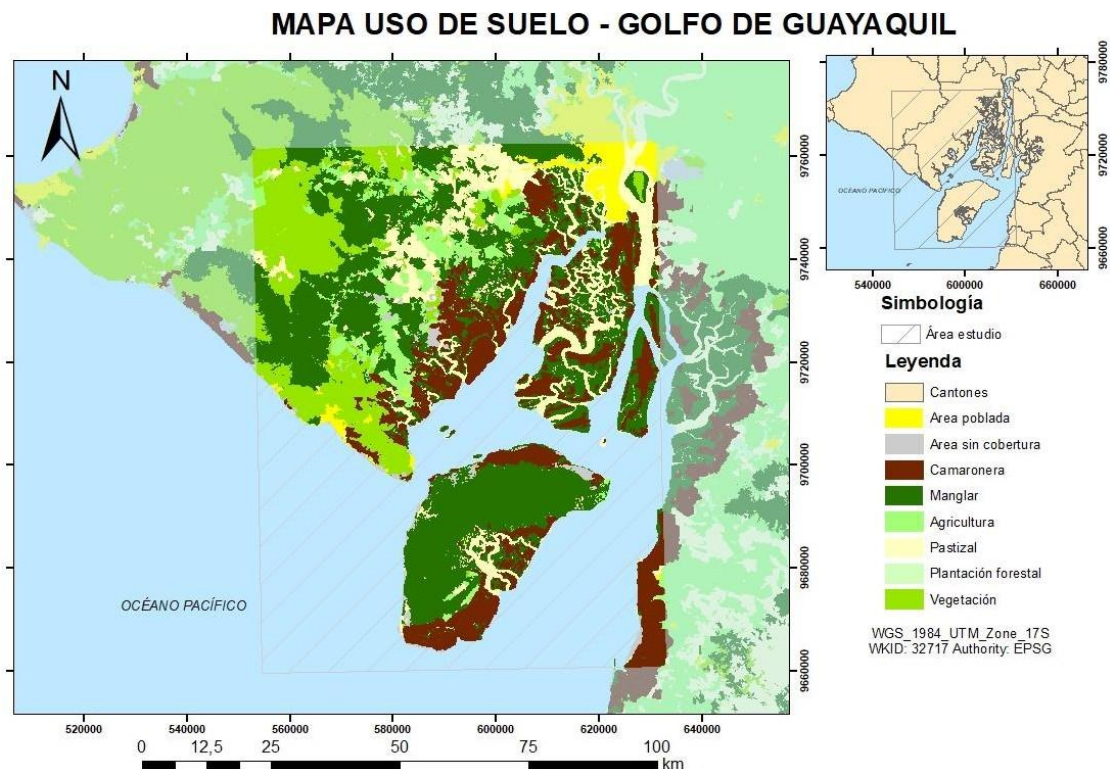


Figura 1.2. Mapa de uso de suelos del área de estudio.

1.5.3 Economía

El GG es una zona donde se desarrollan múltiples sectores productivos que abarcan desde ejes primarios, secundarios y terciarios. La ciudad de Guayaquil es la principal ciudad portuaria y es el centro de actividades económicas, comerciales e industriales.

En el sector primario se destacan la agricultura, pesca y acuicultura. El GG alberga la mayor producción pesquera del país de peces pelágicos pequeños y grandes. Además, se extraen especies de interés comercial como el cangrejo rojo de manglar (*Ucides occidentalis*), conchas (*Anadarasimilis* y *tuberculosa*) y ostiones (*Ostrea columbiensis*) que alcanzan los 5 millones de unidades anuales y que representaron en conjunto con la agricultura y ganadería el 12% del PIB del 2018 (BCE, 2020). Otras actividades relacionadas son la ganadería y minería.

En el sector secundario, la actividad manufacturera de la ciudad de Guayaquil y su zona de influencia tiene un rol muy importante que se ve evidenciada con una

participación del 28% del PIB manufacturero nacional (BCE, 2019). En el primer semestre del 2019 se contabilizaron 2455 empresas manufactureras que abarcan desde la elaboración de productos alimenticios (34%), elaboración de bebidas (11%), productos químicos (8%), papel (7%), hasta de productos minerales no metálicos como el cemento y el vidrio (7%) (Revista Industrias Ec, 2020).

Del sector terciario destaca el transporte marino, en febrero del presente año el GG recibió 200 buques (APG, 2020). A diario, barcos y buques llegan de diferentes partes del mundo a las diferentes terminales públicas y privadas del puerto, y se trabajan las 24 horas del día receptando y despachando productos para dinamizar las importaciones y exportaciones de los productos de varias partes del país. Por último, en lo que respecta al turismo, actualmente existen muchos programas turísticos privados y comunitarios para el avistamiento de especies endémicas del lugar y visita de islas. Un ejemplo de ello es el avistamiento de delfines en Posorja y El Morro.

1.6 Contexto Geológico

1.6.1 Geodinámica

El GG se encuentra en la costa del Océano Pacífico sobre un margen convergente en el que la Placa de Nazca se subduce bajo la Sudamericana a una velocidad aproximada de 58 mm/año (Kendrick et al., 2003). La convergencia ha generado orogenias como la cordillera de los Andes y la acreción de terrenos en la región de antearco conocidos como bloques (Seyfried et al., 1998). Investigadores han considerado al GG una cuenca de antearco y a su gran apertura producto del choque de la Cordillera Carnegie con los terrenos alóctonos que formaban el basamento ecuatoriano en sentido NE (Benítez, 1995; Cobos & Montenegro, 2010). El GG es una estructura tectónica que se abrió en el extremo sur del BNA entre los bloques Amotape y Piñón (Calahorrano, 2005; Ego et al., 1996). La Figura 1.3 presenta un esquema estructural del NBA en el que se analiza el movimiento de la zona de falla Zambapala (ZFZ) ubicada en la Isla Puná en el GG.

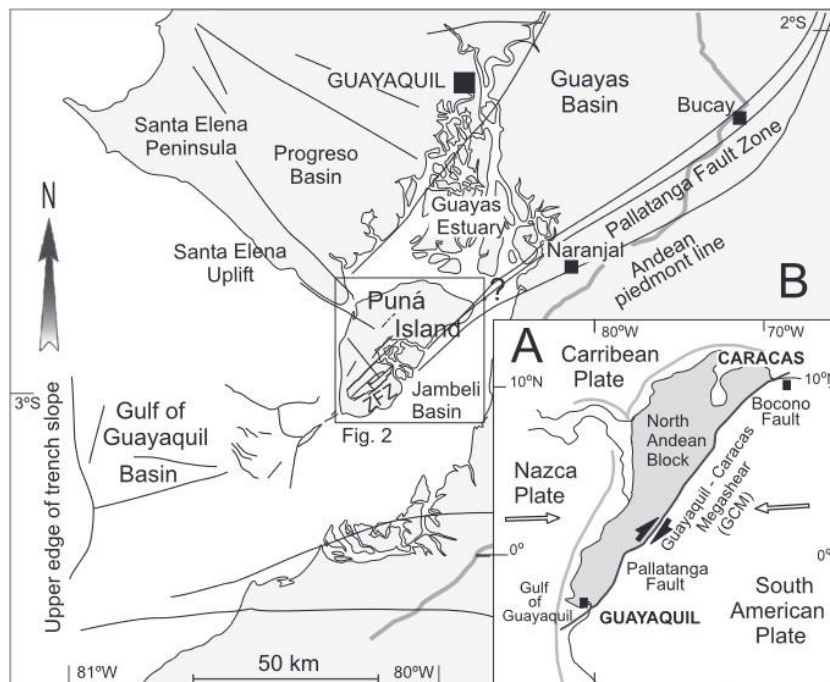


Figura 1.3. A. Esquema estructural del BNA modificado por (Ego et al., 1996). B. Esquema estructural del Golfo de Guayaquil modificado por (Deniaud et al., 1999; Witt, 2002).

1.6.2 Geología regional y local

El basamento de la costa ecuatoriana lo conforman formaciones cretácicas y un ensamblaje de bloques tectónicos de arcos de islas e intrusivos de composición intermedia. Luego del proceso de apertura que da lugar al GG se da la depositación de sedimentos de edad terciaria (Benitez, 1975).

Según Deckelman et al. (2008) en su estudio mediante perfiles sísmicos se determinó que la edad de la cuenca del Golfo de Guayaquil es concordante con la Cuenca Progreso. Benítez (1995) realizó estudios de pozos en la cuenca determinando que el nivel más antiguo data del Mioceno. A partir del Mioceno Temprano se distinguen 5 series sedimentarias (fig. 1.4) hacia el interior de la costa producto de la sedimentación del golfo y de procesos de regresión y transgresión (Cobos & Montenegro, 2010). Las Formaciones Villingota/Dos Bocas no se encuentran diferenciadas, pero afloran en la Isla Puná y se supone

existen a mayores profundidades en el GG. La Fm. Subibaja atraviesa de forma parcial el golfo y se caracteriza por intercalaciones de arcillolitas y areniscas cuarzosas. La Fm. Progreso la constituyen intercalaciones de areniscas y lutitas carbonosas. La Fm. Puná se caracteriza por intercalaciones de areniscas y arcillolitas limosas, limolitas y lutitas. Finalmente, la Fm. Tablazo en el GG se presenta como una sucesión de areniscas gruesas y micro conglomerados pobremente clasificados.

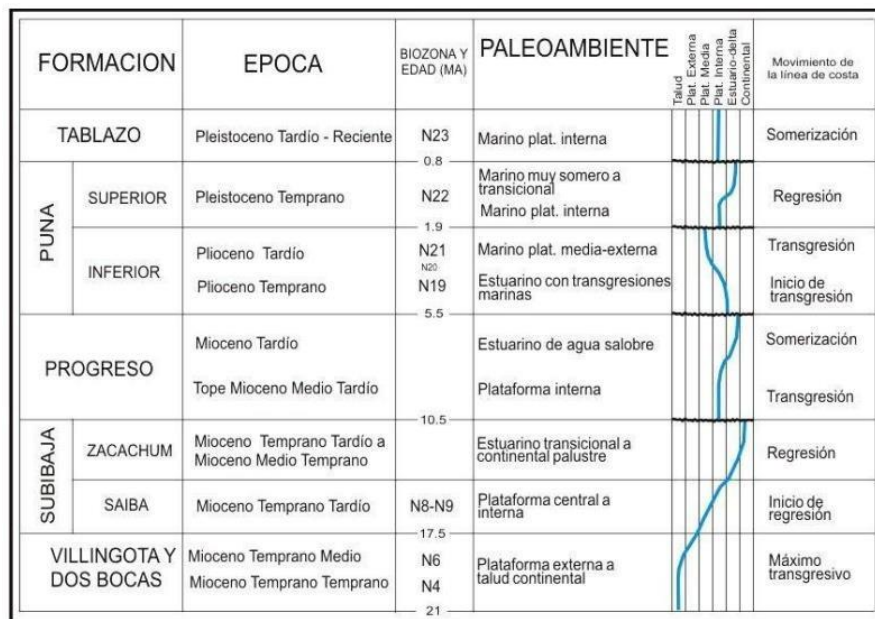


Figura 1.4. Discontinuidades paleobatimétricas de las Formaciones Sedimentarias presentes en el Golfo de Guayaquil e Isla Puná (Cobos & Montenegro, 2010).

1.6.3 Geomorfología

De acuerdo con Benítez et, al. (2005), en Guayaquil se presentan 3 macrodominios geológicos con diferentes aspectos geomorfológicos:

La llanura aluvial de los ríos Daule y Babahoyo

Ubicada al NE de la ciudad de Guayaquil, está conformada por las cuencas hidrográficas de los ríos Daule y Babahoyo que convergen en la zona de La Puntilla para dar lugar al río Guayas. Dentro de este dominio se presentan llanuras de inundación parciales, cauces fluviales, islas, bancos y meandros

abandonados (Mite, 1989). Debido a los grandes cauces meandriformes en la parte norte es común que se den procesos de sedimentación que resultan en bancos arenosos y limo-arcillosos.

El complejo deltaico-estuarino Ría Guayas

Es el macro-dominio más extenso y se caracteriza por contener una gran cantidad de islas con bosque de manglar y canales de agua salobre que van desde los cerros del Carmen y Santa Ana, Durán hacia el sur. Geomorfológicamente se distinguen 3 zonas que comprenden este gran complejo: el canal distributivo principal constituido por el estuario Guayas, el malecón natural y los canales e islas del Estero Salado (Benitez, 1975). En el interior de las islas se diferencian subzonas constituidas por salitrales, vegetación arbustiva y bosques de manglar bajo y alto. Actualmente los salitrales y la vegetación arbustiva en gran parte han sido ocupada por camaroneras y los bosques de manglar alto casi han desaparecido.

Las colinas de la Cordillera Chongón-Colonche

En Guayaquil aflora desde los cerros del barrio San Pedro y la ciudadela Bellavista en dirección oeste. Presenta un rumbo de N110° y las formaciones datan del Paleoceno al Cretáceo. Las geoformas representativas están relacionadas al dominio estructural, erosivo y acumulativo (Mite, 1989).

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Metales pesados

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) define a los metales pesados como “elementos metálicos con pesos atómicos altos (por ejemplo: mercurio, cromo, cadmio, arsénico y plomo); pueden ser nocivos a los seres vivos en pequeñas concentraciones y tienden a acumularse en la cadena alimenticia”.

Los metales pesados generalmente se encuentran en bajas concentraciones en la corteza terrestre y son esenciales para el crecimiento y desarrollo de seres vivos en determinadas concentraciones. Sin embargo, cuando se sobrepasa el límite permisible atentan a la salud y bienestar del medio y son considerados tóxicos. La EPA en su lista de contaminantes prioritarios incluye los siguientes metales: Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Ta y Zn. La Tabla 2.1 muestra un listado de los metales pesados considerados esenciales y no esenciales para los seres vivos que al superar ciertos umbrales pueden considerarse tóxicos.

Tabla 2.1. Micronutrientes y macronutrientes esenciales para el funcionamiento de los organismos vivos (Siegel, 2002).

Tipo de aporte	Elementos
Micronutrientes esenciales	As, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn, F, I, Si
Macronutrientes	Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S
No esenciales	Be, Cd, Hg, (Ni), Pb, Sb, (Sn), Ti

2.2 Estudios en el ámbito Internacional

Durante los últimos años el tema de los metales pesados en el contexto político internacional y medioambiental ha ido creciendo y actualmente es un reto su manejo efectivo. La Tabla 2.2 muestra diferentes estudios realizados en los

últimos años respecto al análisis de los metales pesados y su importancia en el mundo actual.

En Bosnia se analizó el agua de manantiales y ríos que durante años se han empleado con fines sanitarios, sin embargo, los análisis químicos mostraron que las aguas tienen altas concentraciones de múltiples metales pesados que perjudican la salud pública (Lenoble et al., 2013). Otro caso en el que se detectaron niveles anómalos es el del agua subterránea de la zona industrial de Nigeria donde las concentraciones de Cd, Cr, Ni, Fe y Mn se encontraban sobre el límite nacional permisible para agua bebible (Hamidu et al., 2021).

Además de las implicancias en la salud pública, también se evalúan los niveles de concentración de metales pesados para la supervivencia del ecosistema acuático. En la Bahía de Banten en Indonesia, se detectaron niveles medianamente permisibles de Ni en el área marina (Lestari et al., 2018).

El análisis de metales pesados también se emplea para determinar la fuente de estos. En Myanmar se cuantificó la concentración de metales pesados para determinar si las actividades mineras del depósito de Fe de Pinpet eran las causantes de la posible contaminación en los arroyos cercanos, los resultados determinaron que la composición química del agua estaba controlada por el lecho rocoso de carbonato y que no había contaminación producto de la actividad minera, además todas las concentraciones estaban por debajo del límite permisible de los estándares de la ONU para agua bebible (Zay Ya et al., 2020).

Las investigaciones en este campo tienen la finalidad de evaluar su comportamiento, posibles fuentes e impactos sobre el medio ambiente.

Tabla 2.2. Estudios relacionados a metales pesados en el marco internacional.

Sitio de muestreo	Tipo de análisis	Metales evaluados	Fuente
Manantiales y ríos de Srebrenica, Bosnia	Especiación química y distribución	Ag, Al, ..., V, Zn	(Lenoble et al., 2013)
Bahía de Banten, Indonesia	Especiación de metales pesados y evaluación de riesgo ambiental	Cu, Ni, Zn	(Lestari et al., 2018)
Depósito de Fe de Pinpet, Myanmar	Evaluación de riesgo ambiental	Fe, As, Cu, Zn, U	(Zay Ya et al., 2020)
Zonas industriales de Challawa y Sharada, Nigeria	Indexación de la contaminación por metales pesados, enfoques geoespaciales y estadísticos	Cd, Cr, Ni, Fe, Mn, Zn	(Hamidu et al., 2021)
Laguna Aveiro, Portugal	Análisis de regresión múltiple	Ca, Al, Mn, Fe, Co, Li, Cu, Cd, Zn, Ni, Pb, Ba, V, Cr	(Stoichev et al., 2020)
Ciudad de Taltal, Chile	Análisis geoestadístico	As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn	(Reyes et al., 2020)

2.3 Estudios en el ámbito Nacional

En Ecuador la temática es abordada en informes de gestión ambiental, investigaciones y la política generalmente asociados a la actividad minera. Estudios en vertientes y ríos tributarios cercanos a sitios de procesamiento de minerales demuestran la presencia de concentraciones de metales pesados por encima del límite permisible establecido en la normativa ecuatoriana a través de la TULSMA.

La Tabla 2.3 muestra algunas investigaciones realizadas para determinar el nivel de afectación de metales pesados en el país. Todos los análisis dieron como resultado al menos un metal pesado con una concentración por encima del límite permisible.

Tabla 2.3. Estudios relacionados a metales pesados en el marco nacional

Sitio de muestreo	Tipo de análisis	Metales evaluados	Fuente
Cuenca Río Santiago, Esmeraldas	Análisis estadístico	Al, As, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Zn	(Cruz et al., 2015)
Cuenca Río Puyango, El Oro	Espectrofotometría de absorción atómica y análisis estadístico	Al, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Mn, Pb, Zn	(Mora et al., 2016)
Zaruma y Portovelo, El Oro	Recolección de datos	Hg, Pb, As, Mg, Zn, Cd	(Rodrigo Oviedo et al., 2017)
Efluente Curtiembre, Ambato	Biorremoción de metales pesados	As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn	(Pilco & Viera, 2014)
Golfo de Guayaquil	Recolección de datos	Cd, Hg, Pb	(Navarrete-Forero et al., 2019)
Ponce Enríquez, Azuay	Grado de contaminación y riesgo a la salud	As, Cd, Cu, Pb, Zn	(Escobar-Segovia et al., 2021)

2.4 Aspectos legales

La normativa ecuatoriana en el ámbito de la contaminación de metales pesados se rige bajo estándares ambientales de calidad para la protección del medio ambiente vivo y la salud pública. Para efectos de este estudio, es de interés el de cuidado del medio ambiente que está regulado por leyes nacionales, reglamentos y normativas municipales.

El Marco Jurídico está contenido en leyes que regulan toda actividad para control y gestión del medio ambiente como la Ley de Gestión Ambiental, Ley de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, Ley Orgánica de la Salud

y la Ley de Recursos Hídricos Usos y Aprovechamiento del Agua. Otros elementos regulatorios incluyen al Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente. A continuación se detallan algunos aspectos importantes para el caso de estudio:

La constitución de la República del Ecuador (2008), en la sección Ambiente Sano, Artículo 14 establece:

Se reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice la sostenibilidad y el buen vivir, *sumak kawsay*. Se declara de interés público la preservación del ambiente, la conservación de los ecosistemas, la biodiversidad y la integridad del patrimonio genético del país, la prevención del daño ambiental y la recuperación de los espacios naturales degradados. (*Constitución de La República Del Ecuador, 2008, p.13*)

Adicionalmente, en los Artículos 318, 411 y 413 se destaca el papel del estado para garantizar y promover la conservación de los recursos asociados al ciclo hidrológico y la regularización de actividades que afecten la calidad y cantidad estos recursos.

En la Ley Reformatoria al Código Penal (2014), sección tercera Delitos contra la Gestión Ambiental en el Artículo 254 se establece que acciones como la introducción, depositación y comercialización de desechos tóxicos peligrosos y sustancias que constituyan un riesgo para la salud humana o degraden y contaminen el medio son merecedoras de una pena de 1 a 3 años de prisión.

La Ley de Gestión Ambiental (1999) en los Artículos 1 y 41 definen los principios y directrices de la política ambiental, las obligaciones y responsabilidades en la gestión ambiental y se establecen los límites permisibles con la finalidad de proteger los derechos ambientales individuales y colectivos y alentar a la población a denunciar cualquier violación a la norma.

La Ley de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en su Artículo 6 establece la prohibición de descargas sin las correspondientes normas técnicas

y regulaciones a la red de alcantarillado y cuerpos de agua que puedan contener contaminantes perjudiciales a la salud humana, flora, fauna y entorno. En sus artículos 8 y 9 se establece la competencia de los Ministerios de Salud y Medio Ambiente para fijar el tipo de tratamiento y la supervisión de actividades.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA

Para la resolución del presente proyecto se desarrolló una metodología que permite la caracterización geoquímica de metales pesados en el golfo de Guayaquil y la determinación del grado de contaminación. Se seleccionaron el As, Cu, Cr, Pb y Zn como metales para analizar su comportamiento geoquímico y su implicancia ambiental dado los datos recolectados. Las fases para llevar a cabo el estudio se presentan y detallan a continuación:

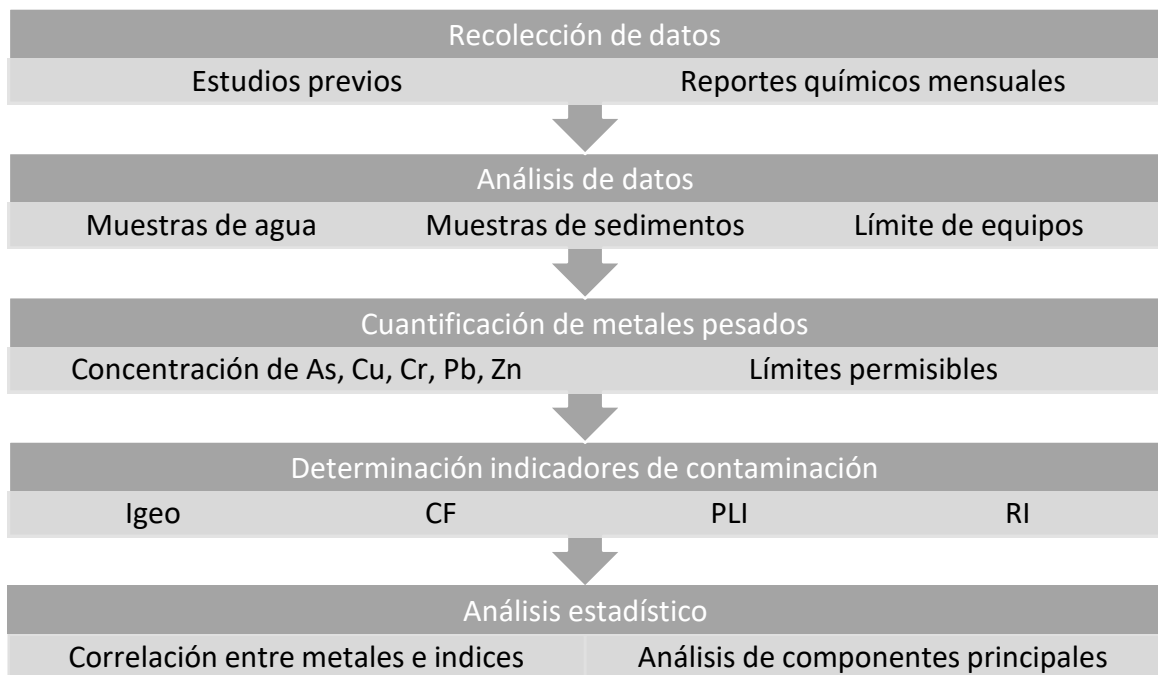


Figura 3.1. Esquema metodológico.

3.1 Recolección de datos

Los datos empleados en este estudio fueron obtenidos mediante la empresa CGU S.A. a través de su página web que pone a disposición un catálogo público de resultados de monitoreos realizados a lo largo del Golfo de Guayaquil. Los análisis químicos corresponden al proyecto “Dragado Golfo de Guayaquil” y fueron realizados por el personal técnico de Gruentec Cía. Ltda. El catálogo incluye

reportes mensuales desde el año 2019 hasta la actualidad y muestran análisis químicos de muestras de agua y sedimentos en marea baja y alta de acuerdo a parámetros de campo y laboratorio. A continuación, se presenta de forma concisa el contenido de los reportes para ambos tipos de muestras.

3.1.1 Muestras de agua

El muestreo de matriz líquida se basó tomando en cuenta las siguientes normativas:

- Método Estándar, Ed 23, 2017, recolección y conservación de muestras.
- Norma ISO 5667:2006-01, 05, 06, 09 referentes a las guías de programas de muestreo, muestreo de agua potable de obras de tratamiento, ríos y arroyos, y aguas marinas, respectivamente.
- NTE INEN 2169:98, calidad de agua, muestreo, manejo y conservación de muestras de agua.
- NTE INEN 2176:98, calidad del agua, muestreo y técnicas de muestreo.

El análisis químico de las muestras de agua contempló parámetros de campo como pH, conductividad [$\mu S/cm$], temperatura °C, oxígeno disuelto [mg/l], oxígeno saturado %, y parámetros realizados en laboratorio como el contenido de metales totales [mg/l]. La concentración de metales pesados se realizó mediante el método 3005A correspondiente a un procedimiento de digestión ácida mediante espectroscopia de absorción atómica de llama (FLAA) o por espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP) (EPA, 2015).

3.1.2 Muestras de sedimentos

La toma de muestras de sedimentos se basó tomando en cuenta la siguiente normativa:

- NT004, capítulos 1 y 2, manual de muestreo de aguas y sedimentos.
- Norma ASTM Designación: D6044-96, guía estándar para el muestreo de aguas y sedimentos.
- Norma ASTM Designación D6907-05 prácticas para muestrear suelos y medios contaminados con barrenos manuales.

- Norma ASTM Designación D4687-95 guía para planificación general de muestreo de desechos.

El análisis químico de las muestras incluyó parámetros en extracción acuosa como pH, conductividad [$\mu S/cm$], parámetros generales de humedad y contenido de metales en peso seco [mg/kg].

3.2 Análisis de datos

Este apartado corresponde al análisis previo al tratamiento de los datos para la evaluación geoquímica y ambiental.

Las concentraciones de metales pesados en las muestras de agua en su mayoría se encontraron por debajo del límite de detección del equipo. Según Zhao et al.(2018) los metales no permanecen en el agua ya que se transfieren a los sedimentos mediante el proceso de floculación. Para el presente proyecto se procedió a trabajar solo con las muestras de sedimentos.

3.3 Cuantificación de metales pesados

3.3.1 Distribución numérica de concentraciones.

Una vez seleccionado los puntos y los metales pesados a analizar, se procedió a elaborar diagramas de cajas y bigotes para determinar las zonas que presentan mayor concentración de metales pesados y compararlos con los límites permisibles según guías nacionales e internacionales.

Como guía nacional se empleó el TULSMA (2015) que está bajo el amparo de la Ley de Gestión Ambiental y el Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental que establece los límites permisibles de contaminantes para los recursos agua, suelo, aire entre otros. Para el análisis de los sedimentos se empleó el límite máximo permisible (LMP) determinado en el anexo 2 del libro VI del TULSMA, recurso suelo.

En cuanto a la guía internacional se precisó de la Guía de Calidad de Sedimentos de Canadá desarrollada por el Ministerio del Ambiente Canadiense. Esta es una

herramienta ampliamente aceptada en el marco internacional que establece límites de efecto umbral (ISQG/TEL) y de efecto probable (PEL). Ambos permiten definir rangos de concentraciones químicas con respecto a los posibles efectos adversos (CCME, 2001). Siguiendo esta normativa, los valores de concentración por debajo del ISQG se consideran dentro de un rango de efecto mínimo en el que en rara ocasión se produce un efecto adverso, entre el ISQG y PEL se considera un rango de ocurrencia ocasional de efecto adverso y sobre el PEL como rango de ocurrencia probable de efectos adversos al medio (CCME, 2001). Dado que la zona de estudio es un ambiente de estuario, se toma en consideración los límites presentados para agua marina. La Tabla 3.1 muestra los límites permisibles según las diferentes normativas respecto a los metales pesados a analizar.

Tabla 3.1. Límites de concentración de metales pesados según guías nacionales e internacionales (CCME, 2001; MAE-TULSMA, 2015).

Metal	Unidad	LMP	ISQG	PEL
As	<i>mg/kg</i>	5	7.24	41.6
Cu	<i>mg/kg</i>	30	18.7	108
Cr	<i>mg/kg</i>	20	52.3	160
Pb	<i>mg/kg</i>	25	30.2	112
Zn	<i>mg/kg</i>	60	124	271

3.3.2 Distribución espacial de concentraciones

Consecuentemente se grafican estos valores sobre el área de estudio mediante la herramienta de interpolación elíptica que permite zonificar la zona por franjas para una mejor comprensión dada la dispersión de los puntos de muestreo. Se utilizó el software ArcMap 10.8, en específico la herramienta Geoestatistical Wizard que permitió manipular la elipse de interpolación a conveniencia, definiendo el ángulo y valores de los ejes como se puede observar en la Figura 3.2. El ángulo seleccionado es perpendicular a la dirección de la desembocadura del GG y los tamaños de los ejes fueron escogidos con la intención de evitar interpolaciones circulares. Adicionalmente, se realizó un ajuste de clasificación de datos de acuerdo al

promedio de concentración anual para determinar en qué zonas se está acumulando el metal pesado en los sedimentos.

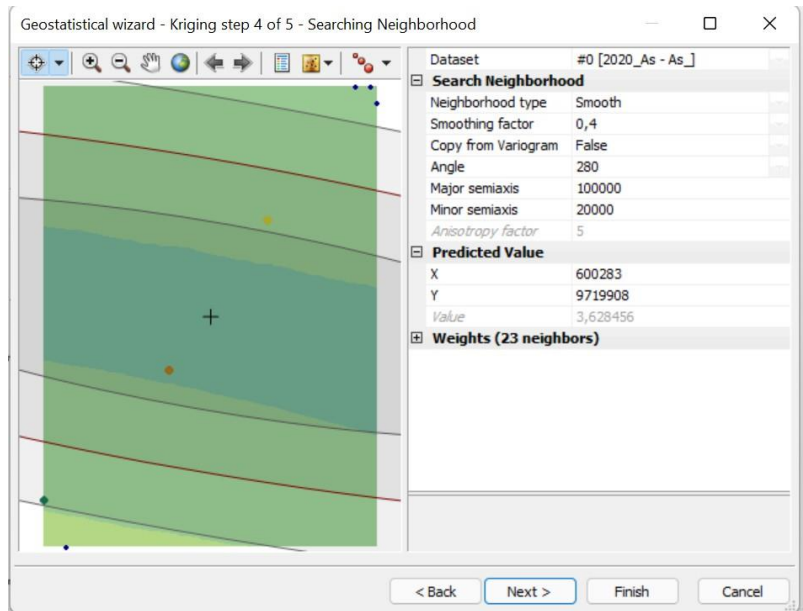


Figura 3.2 Ventana Geostatistical wizard para interpolación elíptica.

3.4 índices de contaminación

3.4.1 Índice de Geo-acumulación (I_{geo})

El nivel de contaminación de metales en sedimentos se calculó empleando el índice de geo-acumulación propuesto por (USDoE, 2020). Este índice permite comparar valores analíticos de cada metal pesado con los valores geoquímicos de fondo obteniendo como resultado el grado de contaminación siguiendo la siguiente ecuación:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5 \times B_n} \right] \quad (3.1)$$

Donde C_n es el valor de la concentración del metal n, B_n el valor de fondo del elemento n, y 1.5 es el factor de corrección de la matriz de fondo dada las posibles variaciones por efectos litogénéticos (Singh et al., 1997). Los valores de B_n empleados en este estudio fueron: As=5, Cu=30, Cr=20, Pb=25, Zn=60 correspondientes a lo estipulado en el TULSMA respecto a límites permisibles de

metales pesados en suelos. La Tabla 3.2 muestra la clasificación según la calidad de los sedimentos desde no contaminado hasta muy altamente contaminado.

Tabla 3.2. Clasificación I_{geo} respecto a calidad de sedimentos (USDoE, 2020).

I_{geo}	Calidad de sedimento
<0	No contaminado
0-1	No contaminado a moderadamente contaminado
1-2	Moderadamente contaminado
2-3	Moderadamente a altamente contaminado
3-4	Altamente contaminado
4-5	Altamente a muy altamente contaminado
> 5	Muy altamente contaminado

3.4.2 Factor de contaminación (CF)

Este factor permite determinar el nivel de contaminación de una sustancia tóxica en el ambiente (Hakanson, 1980). La contaminación de sedimentos por un determinado metal con respecto a su valor de fondo sigue la siguiente ecuación:

$$CF = \frac{C_n}{C_{bn}} \quad (3.2)$$

Donde C_n es el valor de la concentración del metal n, y C_{bn} es el valor de fondo del elemento n. Los valores de fondo son los mismos empleados para el índice de geo acumulación. La Tabla 3.3 a continuación presenta el nivel de contaminación de sedimentos acorde al valor de CF.

Tabla 3.3. Nivel de contaminación respecto al valor de CF (MAE-TULSMA, 2015).

CF	Grado de perturbación	Denominación
<1,5	0	Cero o perturbación insignificante
1,5-3	1	Perturbación evidente
3-10	2	Perturbación severa
> 10	3	Perturbación muy severa

3.4.3 Índice de Carga de Contaminación (PLI)

Originalmente propuesto por Tomlinson et al. (1980) para determinar la carga de contaminación en sedimentos. Permite obtener una evaluación simple y relativa del nivel de contaminación de un metal. Este índice se calcula basándose en el valor de CF de los metales en cuestión (ecuación 3.2).

$$PLI = (CF_{Me1} \times CF_{Me2} \times \dots \times CF_{Men})^{1/n} \quad (3.3)$$

Donde $CF_{Me1,2,\dots,n}$ es el factor de contaminación de cada metal, y n es la cantidad de metales analizados. Un valor de PLI < 1 indica ausencia de contaminación de metales pesados, mientras que valores de PLI > 1 indican presencia de contaminación.

3.4.4 Índice de Riesgo Ecológico Potencial (RI)

Desarrollado por Hakanson (1980), permite la evaluación de los riesgos potenciales de los metales pesados en los sedimentos empleando la toxicidad del elemento en conjunto con los efectos en el ecosistema acuático. Según Hakanson (1980), el valor del factor de respuesta tóxica de los metales pesados As, Cu, Cr, Pb y Zn, es de 10, 5, 2, 5 y 1, respectivamente. Para obtener este índice se deben seguir las siguientes ecuaciones.

$$RI = \sum Er^{Me} \quad (3.4)$$

$$Er^{Me} = Tr^{Me} \times CF^{Me} \quad (3.5)$$

Donde Er^{Me} es el riesgo ecológico potencial individual de cada metal, Tr^{Me} el factor de respuesta tóxica del metal y CF^{Me} es el factor de contaminación del metal calculado mediante la ecuación 3.2. La Tabla 3.4 a continuación presenta los valores de RI con su respectivo nivel de riesgo ecológico.

Tabla 3.4. Valores de RI (Liu et al., 2021).

Er^{Me}	RI	Nivel Riesgo Ecológico
≤ 40	<150	Bajo
40-80	150-300	Moderado
80-160	300-600	Considerable
160-320		Alto
> 320	>600	Muy Alto

3.5 Análisis estadístico

Se determinó la normalidad de los datos por elemento y por año utilizando la prueba de Shapiro-Wilk ($n \leq 50$) y homocedasticidad mediante una prueba de Levene. Para comparar las medias de las concentraciones de los metales pesados en los distintos sitios de muestreo se aplicó una ANOVA con $p < 0.05$ como valor significativo. En caso de no normalidad se aplicó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis.

El análisis de correlación fue ejecutado en conjunto con parámetros fisicoquímicos para obtener todas las correlaciones posibles entre los metales pesados para cada período. Dada la no normalidad de la distribución de datos de los metales en sedimentos se realizó el análisis de correlación empleando coeficiente de correlación T de Kendall. Se compararon las concentraciones de los metales y los índices de contaminación LPI y RI para determinar la relación entre los mismos y un análisis de componentes principales para delimitar las zonas de contaminación y determinar las posibles fuentes. Las pruebas estadísticas se realizaron usando el programa IBM SPSS Statistics 22.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Recolección de datos

Se seleccionaron los reportes de análisis correspondientes al proyecto “Dragado Golfo de Guayaquil” respecto a análisis químicos de muestras de sedimentos mensuales desde mayo de 2019 hasta agosto de 2021 en la zona del GG.

4.2 Análisis de datos

A lo largo del periodo comprendido entre mayo de 2019 y agosto de 2021 alrededor de 7 puntos son muestreados en la zona del golfo, incluyendo 3 esteros en la ciudad de Guayaquil (Estero Cobina, Estero del Muerto y Estero Santa Ana) (Fig. 4.1).

En cada uno de los puntos se realizó el muestreo al menos una vez por año. La Tabla 4.1 muestra la ubicación de cada uno de los puntos en coordenadas UTM Zona 17 S.

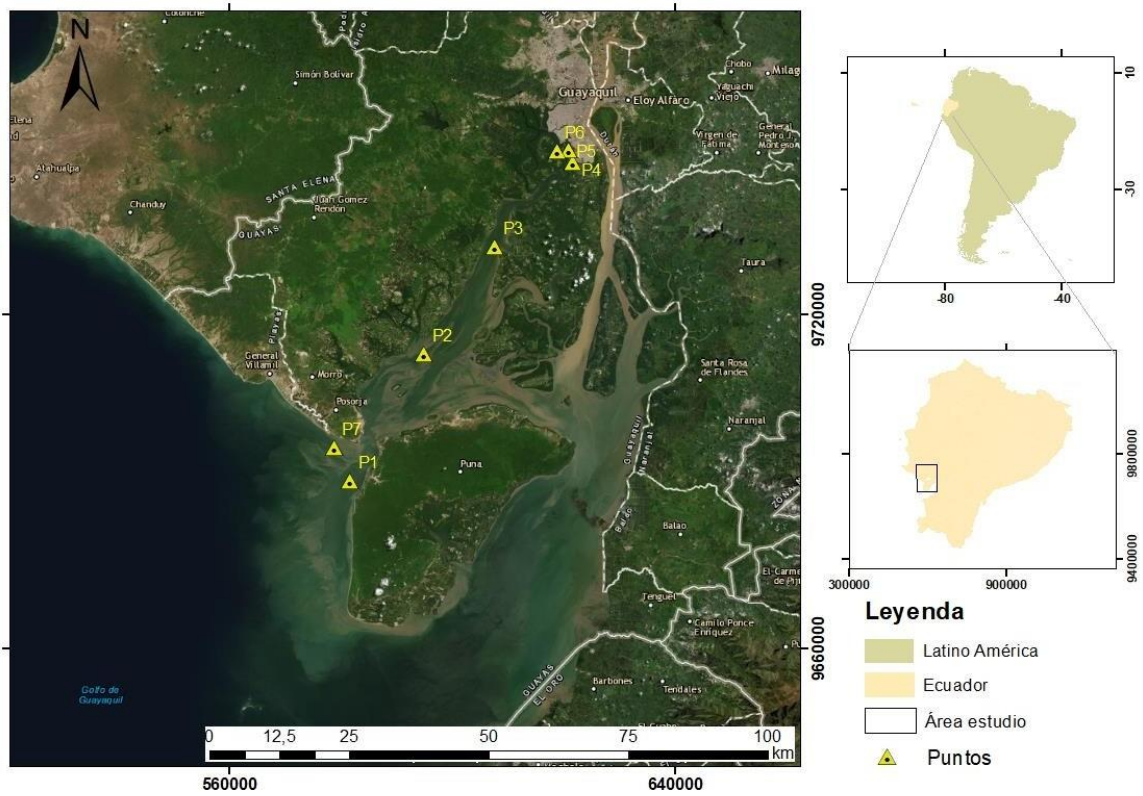


Figura 4.1. Ubicación geográfica de puntos de interés.

Tabla 4.1. Coordenadas UTM de los puntos de interés.

Punto	Nombre	X	Y
1	MIMG	581725	9690243
2	MING_BARRA INT 1	595020	9712987
3	MING_BARRA INT 2	607751	9732248
4	ESTERO COBINA	621721	9747397
5	ESTERO DEL MUERTO	620893	9749572
6	ESTERO SANTA ANA	618868	9749424
7	BARRA EXTERNA	578845	9696144

4.3 Cuantificación de metales pesados

4.3.1 Arsénico

En los sedimentos del GG se encontraron niveles de As que superaron los límites permisibles para este metal. La Figura 4.2 muestra las concentraciones de As en los 7 puntos en el período de mayo a diciembre de 2019. La concentración promedio de As en los puntos muestreados fue de 4.09 mg/kg . En el 70% de los puntos se presentaron concentraciones por encima del límite permisible para suelos (LMP) respecto al metal de 5 mg/kg y en 2 puntos se registraron valores superiores a la normativa canadiense (ISQG) de 7.24 mg/kg .

El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite. Sin embargo, se registraron algunas concentraciones mayores al ISQG en los puntos 1, 2 y 3. El máximo valor registrado se dio en el punto 1 con una concentración de 8.8 mg/kg , los otros valores por encima del límite de la guía internacional fueron los puntos 2 y 3 con una concentración de 8.3 mg/kg , valores tomados en el mes de octubre.

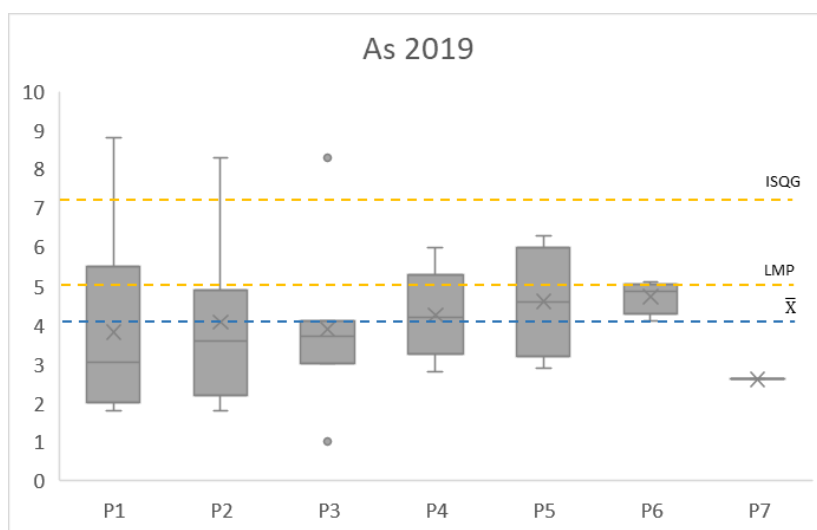


Figura 4.2. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de As para el año 2019.

La Figura 4.3 muestra las concentraciones de As para el período comprendido de enero a diciembre de 2020. Todos los puntos a excepción del punto 6, correspondiente al estero Santa Ana, presentaron alguna concentración por encima del LMP y en el punto 7 (Barra Externa) se registró una concentración de As de 10 mg/kg en el mes de noviembre, valor superior a ISQG, es decir estuvo dentro del rango asignado de ocurrencia ocasional de efectos adversos, con porcentaje de incidencia de 13% para efectos adversos sobre el medio.

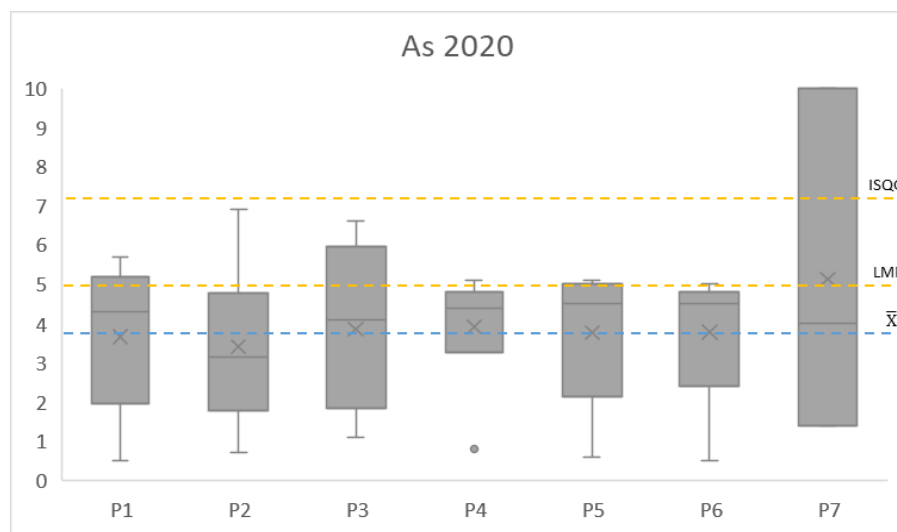


Figura 4.3. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de As para el año 2020.

La Figura 4.4 muestra las concentraciones de As para el período de enero a agosto del 2021. En el 70% de los puntos se presentaron concentraciones por encima del LMP para el As y de esos puntos en el punto 1 se registró un valor de 7.9 mg/kg en el mes de julio, el cual supera al límite ISQG de la normativa canadiense.

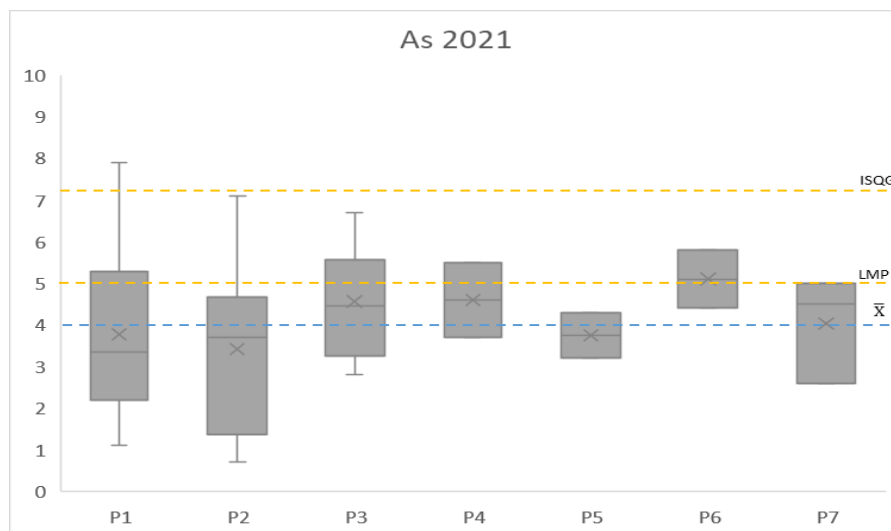


Figura 4.4. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de As para el año 2021.

La Figura 4.5 muestra cómo a lo largo de los 3 años se ha ido acumulando el As con relación a la media anual. En el 2019, al norte los valores de concentración superaron a la media de 4.09 mg/kg , mostrando así que hubo mayor acumulación en ese sector con respecto a los otros. En el 2020 por el contrario los valores disminuyeron al norte, mas se mantuvieron en el rango de variación de la media de concentración del As que era de 3.8 mg/kg . La zona central presenta una baja acumulación del metal debido a que se registraron valores menores a la media, y en la parte baja alcanzando los puntos 1 y 7 la concentración superó el promedio. Para el 2021 se repitió el escenario del 2019 y en la parte norte hubo una mayor acumulación.

El promedio de concentración se mantuvo por debajo de los límites nacionales e internacionales. La zona de acumulación de As para el 2020 fue diferente a la del 2019 y 2021 indicando una posible disminución de As proveniente de la zona norte donde están ubicados los esteros.

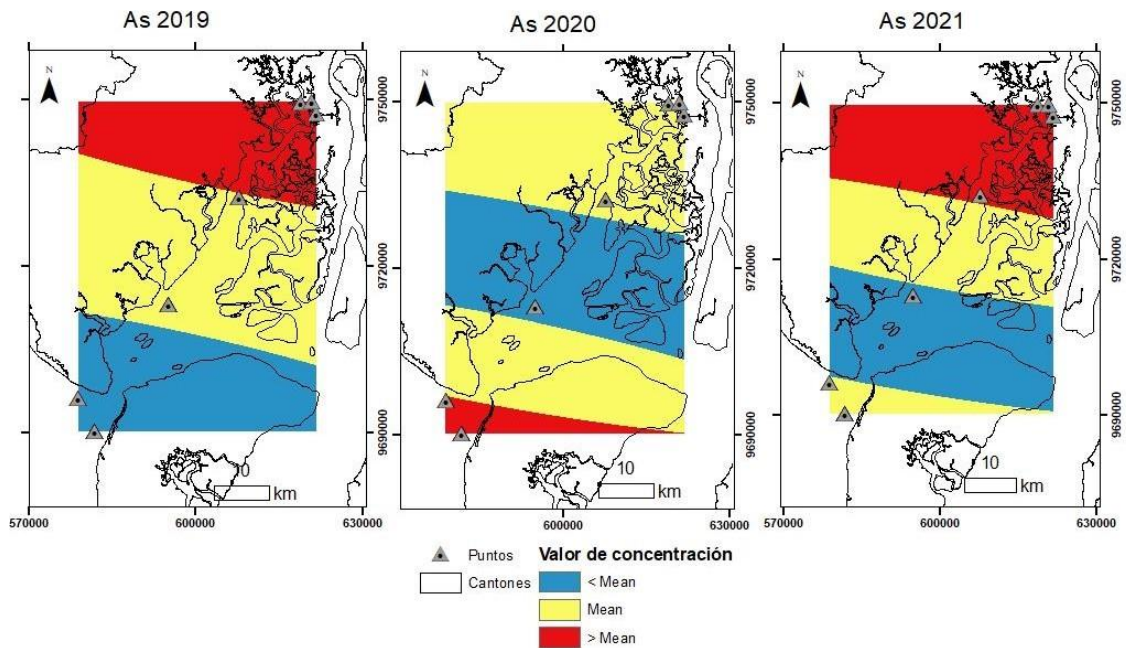


Figura 4.5. Mapas de concentración de As respecto a la media de concentración anual.

4.3.2 Cobre

En los sedimentos del GG se encontraron niveles de Cu que superaron los límites permisibles nacionales e internacionales para este metal. La Figura 4.6 muestra las concentraciones de Cu en los 7 puntos a lo largo del GG en el período de mayo a diciembre de 2019. En el 70% de los puntos se presentaron concentraciones por encima de ISQG de 18.7 mg/kg conllevando un porcentaje de incidencia de 13% para eventos adversos. Además, el 58% de los puntos registró valores superiores a ISQG y al LMP de 30 mg/kg . El promedio de concentración de Cu para este período coincidió con el límite de la normativa canadiense. El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite de 108 mg/kg . El máximo valor registrado se dio en el punto 5 (Estero del Muerto) con una concentración de 39 mg/kg en el mes de septiembre.

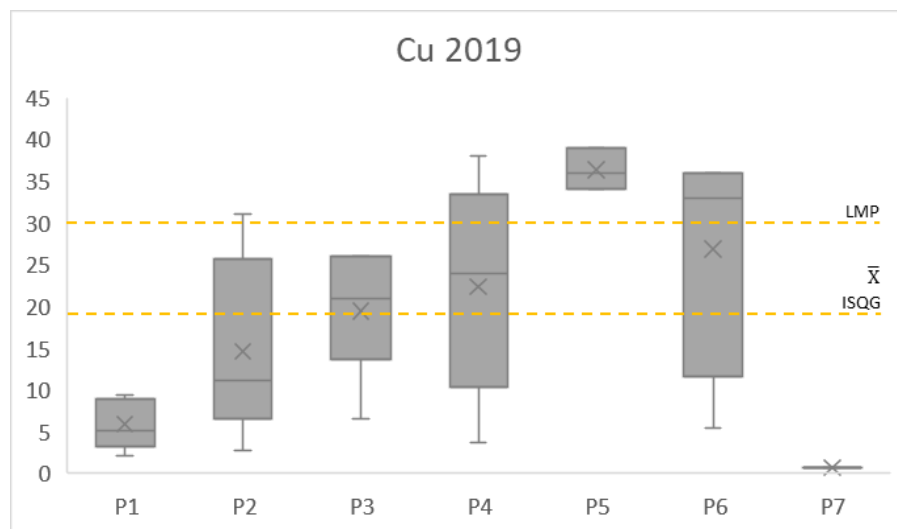


Figura 4.6. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cu para el año 2019.

La Figura 4.7 muestra las concentraciones de Cu en el período comprendido entre enero a diciembre de 2020. 70% de los puntos presentaron concentraciones por encima del ISQG y LMP de 18.7 mg/kg y 30 mg/kg , respectivamente. El promedio de concentración de este metal fue de 24 mg/kg , valor que se encuentra por encima de la normativa canadiense por lo que se evidencia una clara superación de este límite permisible, pero no en el ámbito nacional. El máximo valor registrado se dio al igual que en el período de 2019, en el punto 5 (Estero del Muerto) con una concentración de 39 mg/kg registrada en el mes de agosto. El límite PEL de la normativa internacional aparece en la gráfica, lo cual es un indicador de que los valores de concentración de Cu son altos en comparación con los otros períodos y con el As.

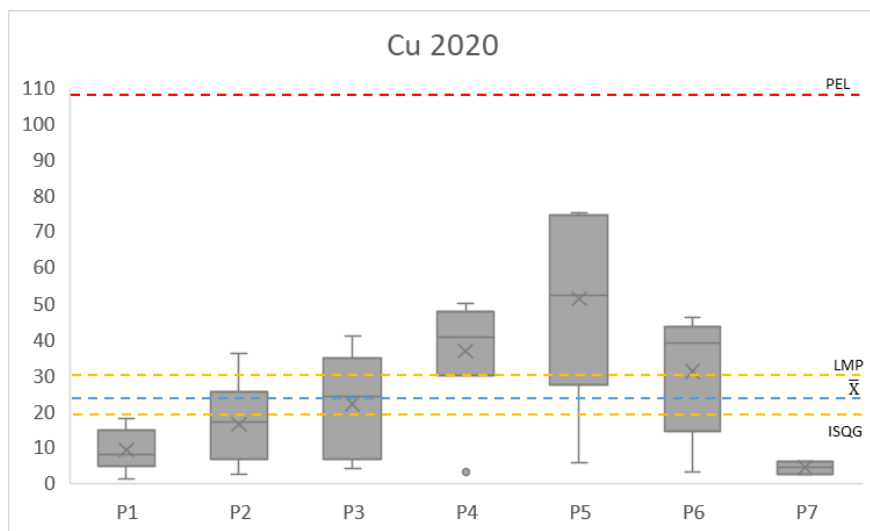


Figura 4.7. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cu para el año 2020.

La Figura 4.8 muestra las concentraciones de Cu para el período de enero a agosto del 2021. En el 70% de los puntos presentaron concentraciones por encima del límite ISQG y LMP, es decir están dentro del rango de ocurrencia ocasional de efectos adversos, con porcentaje de incidencia de 13% para efectos adversos sobre el medio. El promedio de concentración de Cu fue de 22 *mg/kg*, valor que supera la norma internacional. En los puntos 4, 5 y 6 todos los valores registrados superan ambas normativas. El máximo valor registrado fue nuevamente en el punto 5, Estero del Muerto, con una concentración de 53 *mg/kg*, en el mes de julio. El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite.

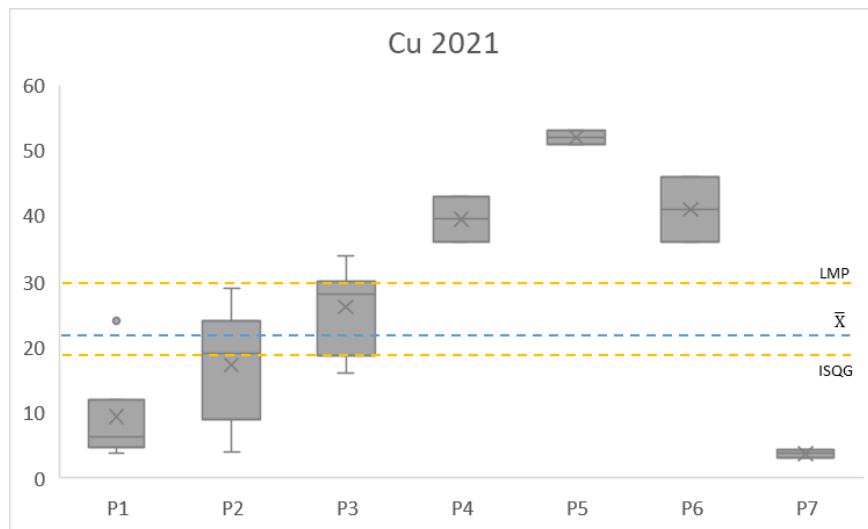


Figura 4.8. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cu para el año 2021.

La Figura 4.9 muestra cómo a lo largo de los 3 años se ha ido acumulando el Cu con relación a la media anual. La media anual se aproxima al valor señalado por la normativa internacional y en el 2020 es exactamente el mismo. Dado este caso particular, las zonas donde se supera la media corresponden a las zonas donde las concentraciones registradas son mayores que las permisibles según el estatuto mencionado.

En el 2019, al norte los valores de concentración superaron la media mostrando así que hubo mayor acumulación en ese sector con respecto a los otros. En el 2020 y 2021 se mantiene la tendencia, sin embargo, el punto 2 en el 2021 no se encuentra en zona de acumulación y presenta valores por debajo de la media. La zona central presenta valores muy cercanos a la media anual del metal. Los puntos 1 y 7 correspondientes a la zona sur presentaron en todo momento valores menores a la media indicando que no hubo una acumulación y por lo tanto la concentración en este sector se mantuvo en los estándares adecuados.

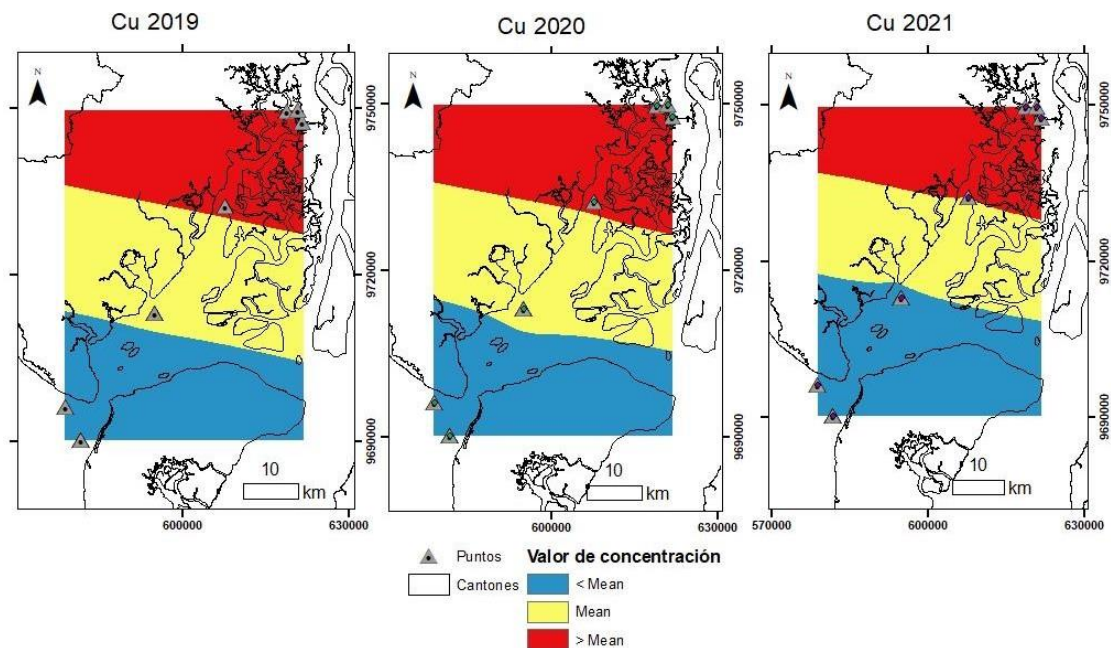


Figura 4.9. Mapas de concentración de Cu respecto a la media de concentración anual.

4.3.3 Cromo

En los sedimentos del GG se encontraron niveles de Cr que superaron el límite permisible nacional para este metal. La Figura 4.10 muestra las concentraciones de Cr en 7 puntos a lo largo del GG en el período de mayo a diciembre de 2019. En el 70% de los puntos se presentaron concentraciones por encima del LMP para suelos respecto al metal de 20 mg/kg . En ningún punto se registraron valores superiores a la normativa canadiense de 52.3 mg/kg . El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite. Aun así, en todo este período desde el punto de vista nacional, las concentraciones registradas en los puntos 4, 5 y 6 no están permitidas y sobrepasan evidentemente el este límite. El promedio de concentración de Cr para el 2019 fue de 23 mg/kg , valor que está por encima del límite permisible de Cr en suelos, es decir, no se está cumpliendo con la normativa nacional respecto al Cr.

El máximo valor registrado se dio en el punto 3 con una concentración de 43 mg/kg .

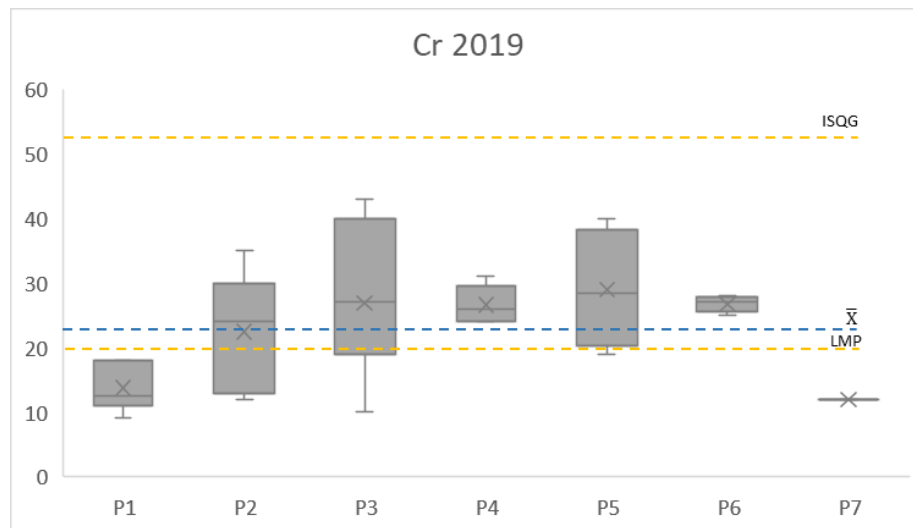


Figura 4.10. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cr para el año 2019.

La Figura 4.11 muestra las concentraciones de Cr en el período de enero a diciembre de 2020. En el 85% de los puntos se presentaron concentraciones por encima del LMP de 20 mg/kg y en el punto 4 se registraron valores superiores al ISQG de 52.3 mg/kg . El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite. El promedio de concentración de Cr para el 2020 fue de 21 mg/kg , valor que está por encima del límite permisible de Cr en suelos, es decir, no se está cumpliendo con la normativa nacional respecto al Cr. El máximo valor registrado se dio en el punto 4 (Estero Cobina) con una concentración de 54 mg/kg en el mes de noviembre.

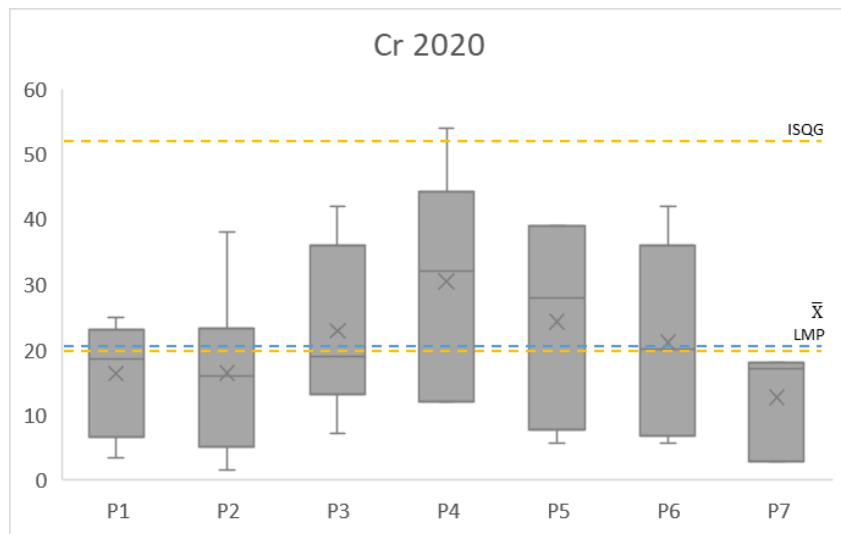


Figura 4.11. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cr para el año 2020.

La Figura 4.12 muestra las concentraciones de Cr en el período de enero a agosto de 2021. En el diagrama se puede observar que en el 70% de los puntos se presentaron concentraciones por encima del LMP equivalente a 20 mg/kg y en el punto 3 se registró un valor superior al ISQG de 52.3 mg/kg . El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite. El promedio de concentración de Cr para el 2020 coincide con el límite permisible. Las concentraciones por encima del promedio no están cumpliendo con la normativa nacional respecto al Cr y se registran en el 70% de los puntos. El máximo valor registrado se dio en el punto 3 (Barra Interna 2) con una concentración de 53 mg/kg en el mes de agosto.

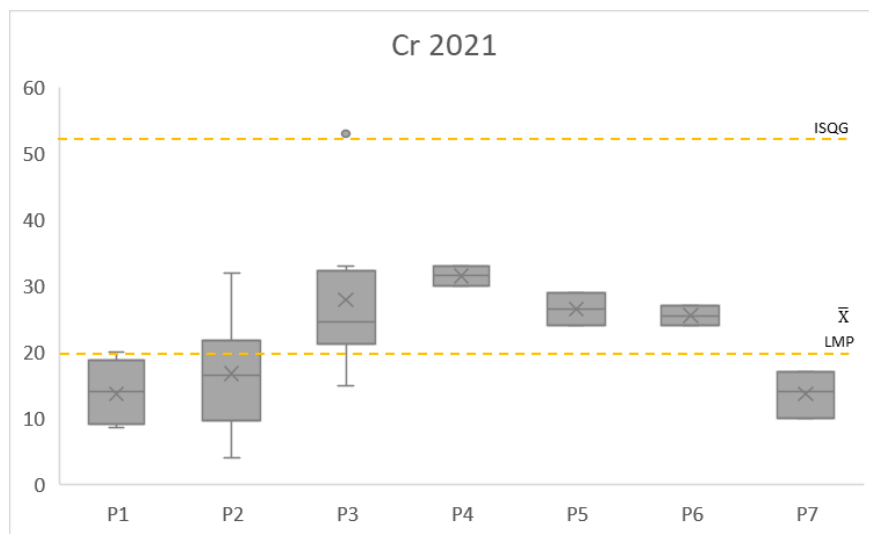


Figura 4.12. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Cr para el año 2021.

La Figura 4.13 muestra cómo a lo largo de los 3 años se ha ido acumulando el Cr con relación a la media anual. La media anual supera a la normativa nacional en el 2019 y 2020 y coincide con la media del año 2021. Dado este caso, similar al ocurrido en el numeral anterior con el Cu, las zonas donde se supera la media corresponden a las zonas donde las concentraciones registradas son mayores que las permisibles según el estatuto mencionado, es decir, no son las esperadas.

En el contexto espacial, durante el período de estudio se evidencia una acumulación en la zona norte donde se ubican los puntos 3, 4, 5 y 6 correspondiente a barra interna y esteros. En estos sectores hay una mayor acumulación que sobrepasa el límite nacional permisible para suelos con respecto al Cr. La zona central presenta valores muy cercanos a la media anual del metal. Los puntos 1 y 7 correspondientes a la zona sur presentaron en todo momento valores por menores a la media indicando que no hubo una acumulación y por lo tanto la concentración en este sector se mantuvo en los estándares adecuados.

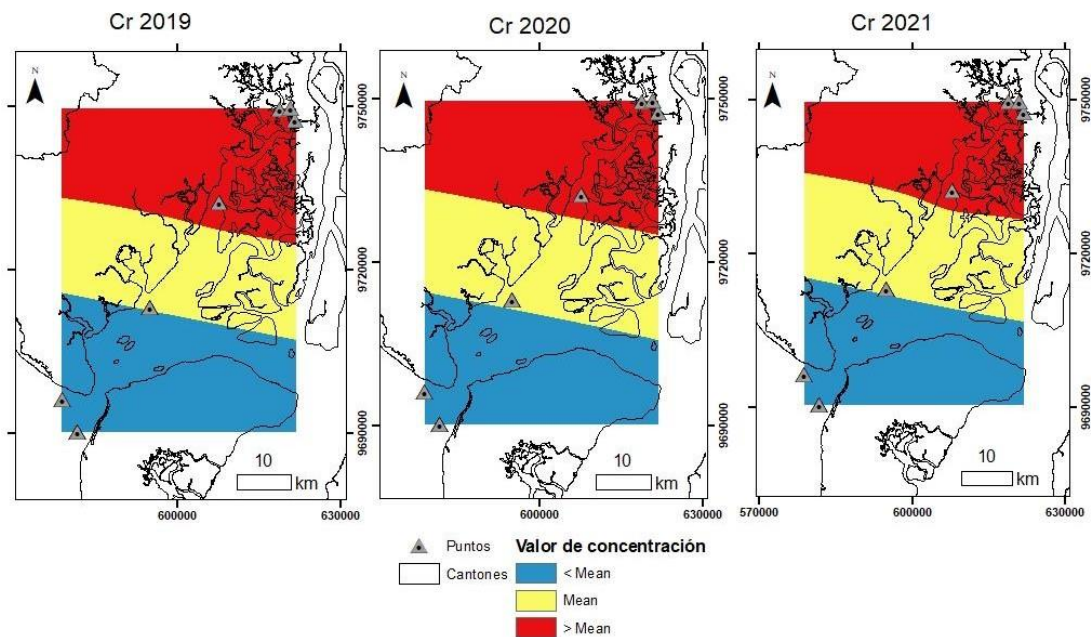


Figura 4.13. Mapas de concentración de Cr respecto a la media de concentración anual.

4.3.4 Plomo

En los sedimentos del GG no se encontraron concentraciones de Pb que hayan superado los límites permisibles nacionales e internacionales para este metal. La Figura 4.14 muestra las concentraciones de Pb en los 7 puntos a lo largo del GG en el período de mayo a diciembre de 2019. En ningún punto se presentaron concentraciones por encima del LMP de 25 mg/kg y del ISQG de 52.3 mg/kg por lo que hay un porcentaje de incidencia de eventos adversos muy bajo. El promedio de concentración de Pb para este período fue de 5.08 mg/kg . El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite de 160 mg/kg . El máximo valor registrado se dio en el punto 4 (Estero Cobina) con una concentración de 8.9 mg/kg .

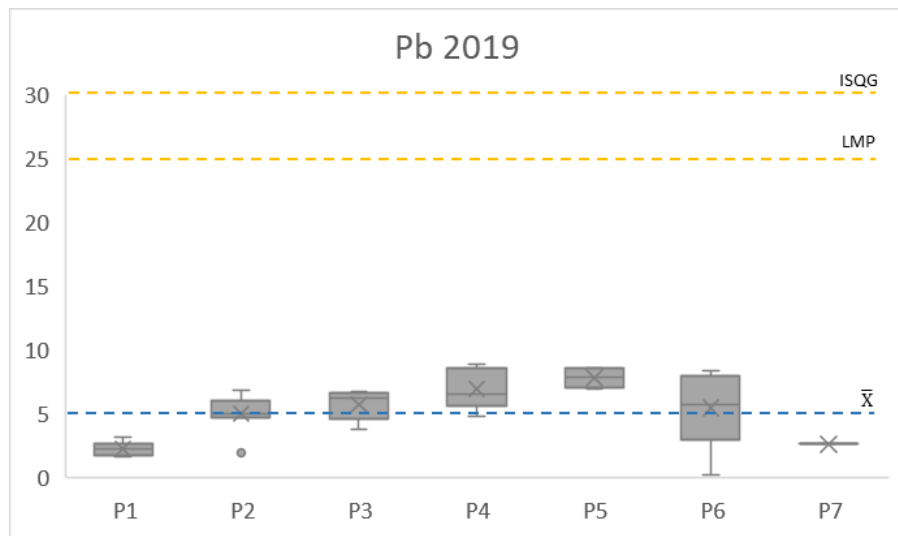


Figura 4.14. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Pb para el año 2019.

La Figura 4.15 muestra las concentraciones de Pb para el período de enero a diciembre de 2020. En ningún punto se presentaron concentraciones por encima del límite permisible nacional y canadiense por lo que no hay un porcentaje de incidencia de eventos adversos. El promedio de concentración de Pb para este período fue de 5.12 mg/kg . El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite. El máximo valor registrado se dio en el punto 6 (Estero Santa Ana) con una concentración de 15 mg/kg .

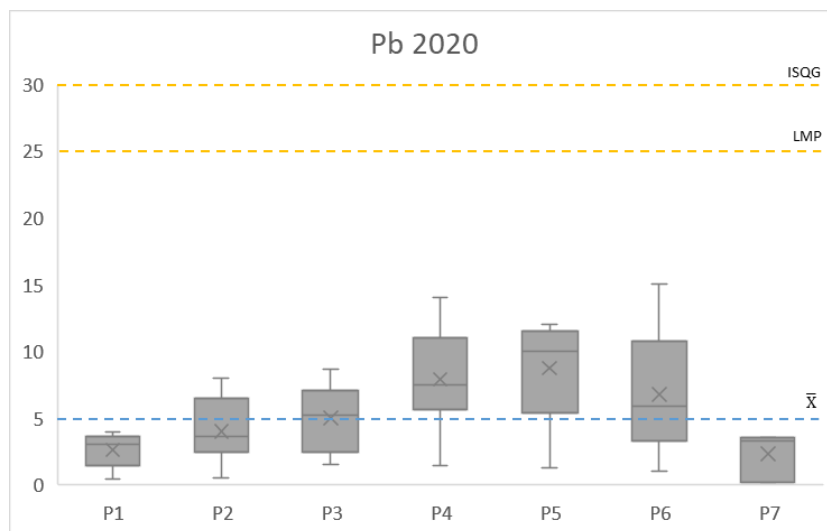


Figura 4.15. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Pb para el año 2020.

La Figura 4.16 muestra las concentraciones de Pb para el período de enero a diciembre de 2020. En ningún punto se presentaron concentraciones por encima del límite permisible nacional y canadiense por lo que no hay un porcentaje de incidencia de eventos adversos. El promedio de concentración de Pb para este período fue de 5.05 mg/kg . El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite. El máximo valor registrado se dio en el punto 2 (Barra Interna 1) con una concentración de 9.2 mg/kg .

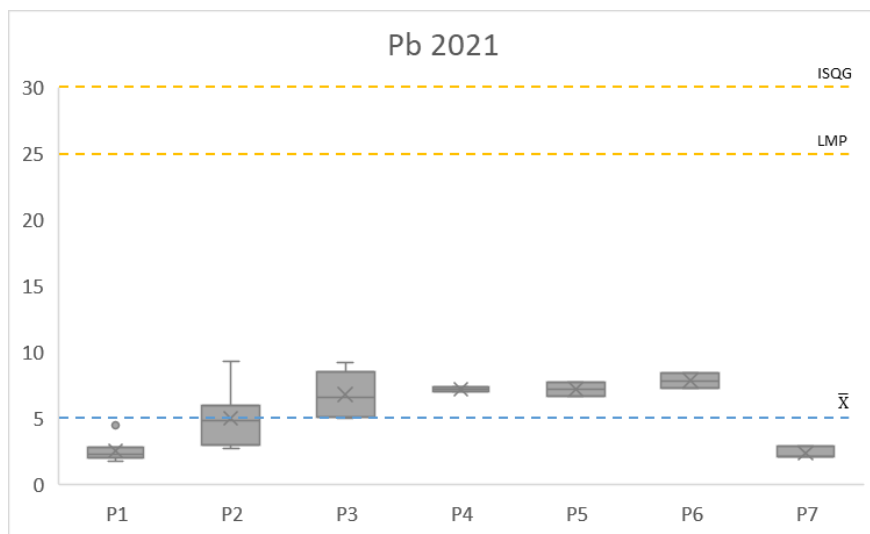


Figura 4.16. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Pb para el año 2021.

La Figura 4.17 muestra cómo a lo largo de los 3 años se ha ido acumulando el Pb con relación a la media anual. A diferencia de los análisis previos, la media anual del Pb no supera a la normativa nacional e internacional. En el contexto espacial, durante el período de estudio se evidencia una acumulación en la zona norte donde se ubican los puntos 3, 4, 5 y 6 correspondiente a barra interna y esteros. En estos sectores hay una mayor acumulación. La zona central presenta valores muy cercanos a la media anual del metal. Los puntos 1 y 7 correspondientes a la zona sur presentaron en todo momento valores por menores a la media indicando que no hubo una acumulación.

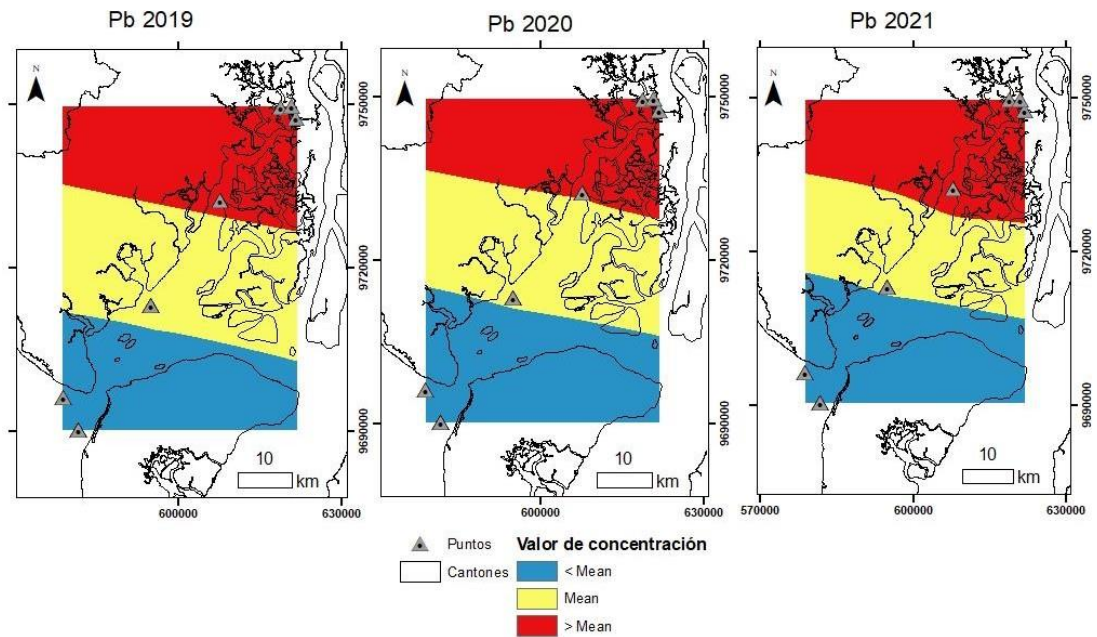


Figura 4.17. Mapas de concentración de Pb respecto a la media de concentración anual.

4.3.5 Zinc

En los sedimentos del GG se encontraron niveles de Zn que superaron los límites permisibles para este metal. En la Figura 4.18 se muestran las concentraciones de Zn en 7 puntos a lo largo del GG en el período de mayo a diciembre de 2019. En el 57% de los puntos se presentaron concentraciones por encima del LMP de 60 mg/kg , pero en ningún punto se superó el valor estipulado por normativa canadiense ISQG de 124 mg/kg . El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite. En materia nacional, los puntos 3, 4, 5 y 6 registraron valores sobre la norma y de los valores registrados en el punto 5, la mayoría sobrepasa el límite aceptable indicando que no se está cumpliendo con los estándares. El promedio de concentración de Zn para este período fue de 43.16 mg/kg y el máximo valor registrado se dio en el punto 5 (Estero del Muerto) con una concentración de 75 mg/kg .

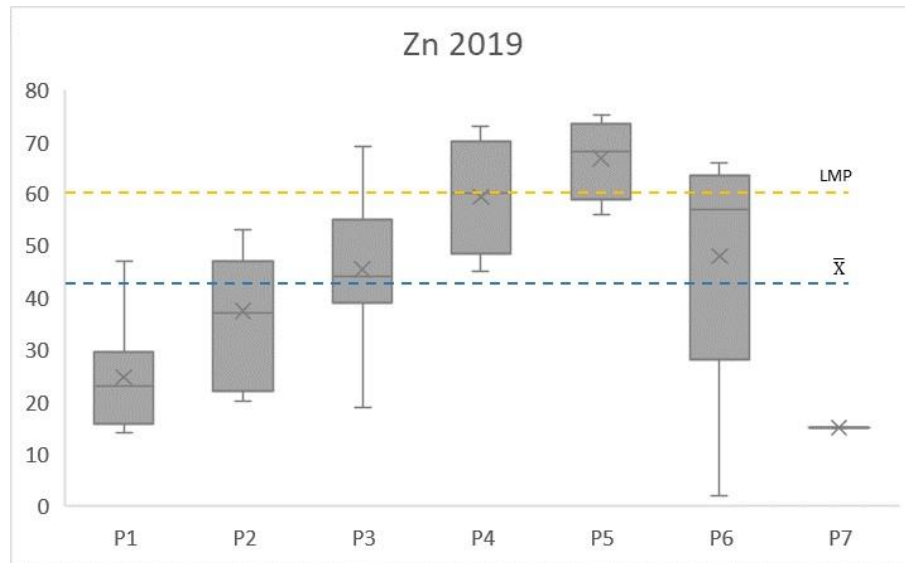


Figura 4.18. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Zn para el año 2019.

La Figura 4.19 presenta las concentraciones de Zn en 7 puntos a lo largo del GG en el período de enero a diciembre de 2020. En el 70% de los puntos se presentaron concentraciones por encima del LMP, y en el punto 5 se superó el valor estipulado por ISQG alcanzando una concentración de 130 mg/kg . El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite. En materia nacional, los puntos 1, 3, 4, 5 y 6 registraron valores sobre la norma indicando que no se está cumpliendo con los estándares. El promedio de concentración de Zn para este período fue de 48.62 mg/kg .

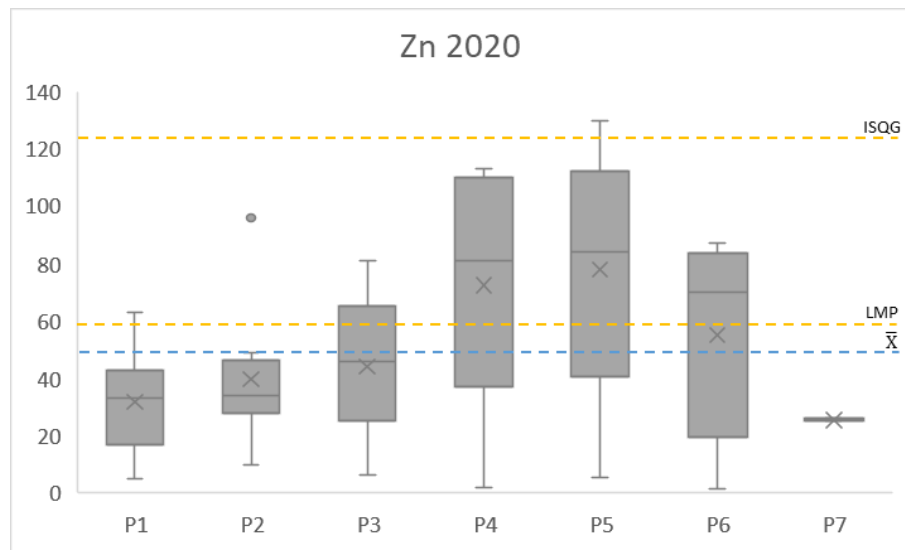


Figura 4.19. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Zn para el año 2020.

La Figura 4.20 presenta las concentraciones de Zn en 7 puntos a lo largo del GG en el período de enero a agosto de 2021. En el 70% de los puntos se presentaron concentraciones por encima del LMP, pero en ningún punto se superó el valor estipulado por la normativa canadiense. El límite PEL de la normativa internacional no se presenta en la gráfica debido a que se registraron valores muy por debajo de aquel límite. En materia nacional, los puntos 2, 3, 4, 5 y 6 registraron valores sobre la norma, sobre todo en los puntos 4 y 5 indicando que no se está cumpliendo con los estándares. El promedio de concentración de Zn para este período fue de 41.20 mg/kg y el máximo valor registrado fue de 93 en el punto 2 (Barran interna 1) en febrero.

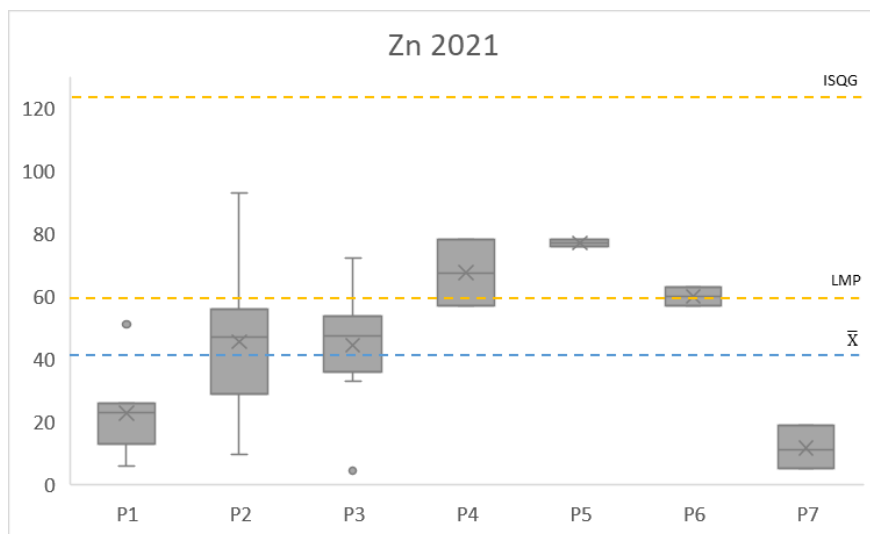


Figura 4.20. Diagrama de cajas y bigotes de concentraciones de Zn para el año 2021.

La Figura 4.21 muestra cómo a lo largo de los 3 años se ha ido acumulando el Zn con relación a la media anual. En el contexto espacial, durante el período de estudio se evidencia una acumulación en la zona norte donde se ubican los puntos 3, 4, 5 y 6 correspondiente a barra interna 2 y esteros. La zona central que incluye el punto 2 presenta valores muy cercanos a la media anual del metal. Los puntos 1 y 7 correspondientes a la zona sur presentaron en todo momento valores por menores a la media indicando que no hubo una acumulación.

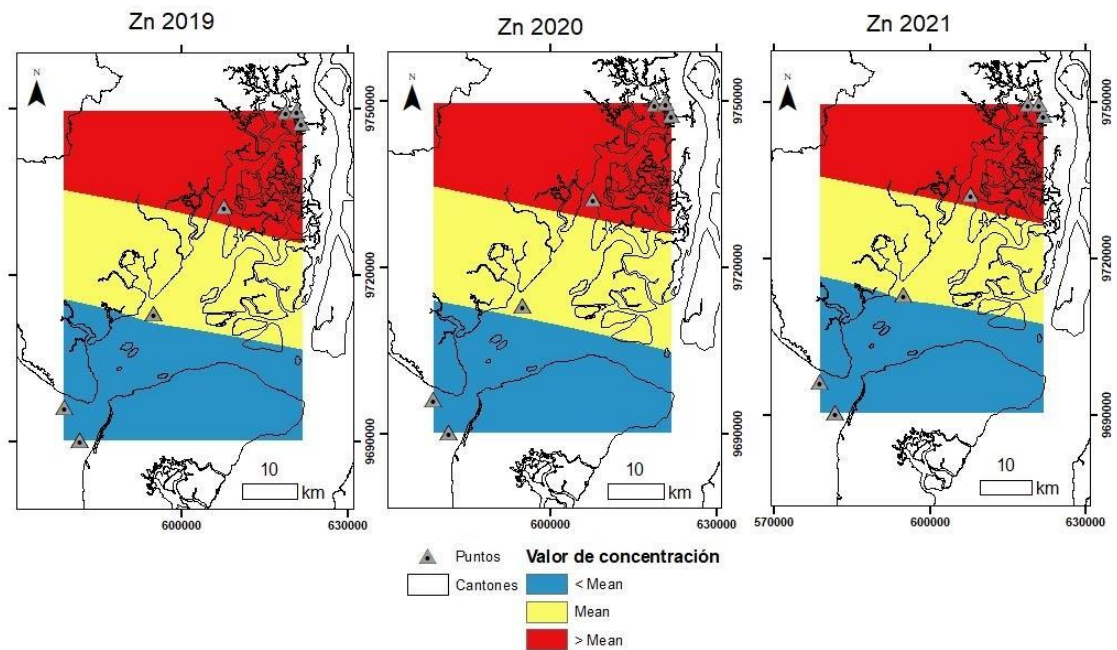


Figura 4.21. Mapas de concentración de Zn respecto a la media de concentración anual.

Desde el punto de vista general, la figura 4.22 muestra cómo a lo largo de los 3 años se han sobrepasado el LMP en cada uno de los puntos. En todos los puntos alguna concentración llegó a superar el límite permisible. En los puntos 3, 4, 5 y 6 las concentraciones estaban por encima del LMP para todos los metales a excepción del Pb que en ningún momento alcanzó valores cercanos al límite. En los mismos puntos el Cu y Cr llegó a duplicar el valor del límite. Además en los puntos 1 y 7 se llegó a registrar una concentración no adecuadas de As.

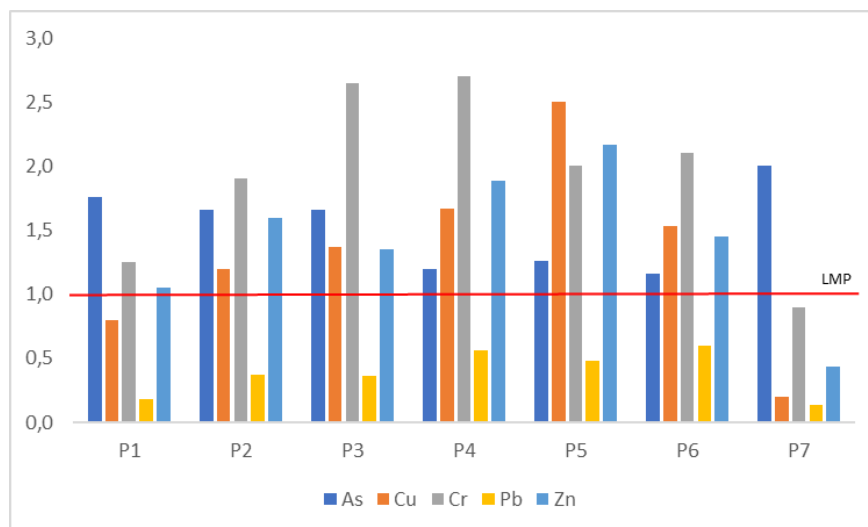


Figura 4.22 Diagrama de barras de concentraciones máximas de metales pesados.

4.4 Índices de contaminación

El Igeo y el CF fueron empleados como indicadores de contaminación de metales pesados con respecto a su valor de fondo. En ambos casos no se obtuvieron valores mayores a aquellos que indican una alta contaminación o una perturbación severa. La Figura 4.23 muestra el nivel de contaminación con respecto al Igeo. En el 2019 no se presentó contaminación a causa de Cu, Pb y Zn, pero si de forma ligera de As y Cr. Para el 2020, se presentó una ligera contaminación de As, Cu, Cr y Zn, siendo el Pb el único que no presentó algún valor que sea un indicativo de factores adversos. El escenario del 2021 fue similar al 2020 pero, aunque había valores de Igeo mayores a 0, fueron pocos.

La Figura 4.24 presenta gráficamente el nivel de contaminación con respecto al CF, se emplearon los mismos valores de fondo y el resultado fue parecido al calculado con el Igeo. La diferencia radica en cómo evalúan la contaminación. En el 2019 se detectó una perturbación evidente de Cr, y en menor medida de As, la perturbación fue nula o insignificante para los otros metales evaluados. En el 2020, se presentaron signos de perturbación evidente de todos los metales evaluados a excepción del Pb. En el 2021 los valores de CF fueron menores que los del año previo indicando una disminución en la contaminación.



Figura 4.23. Diagrama de cajas y bigotes de valores de Igeo con respecto a los metales pesados.

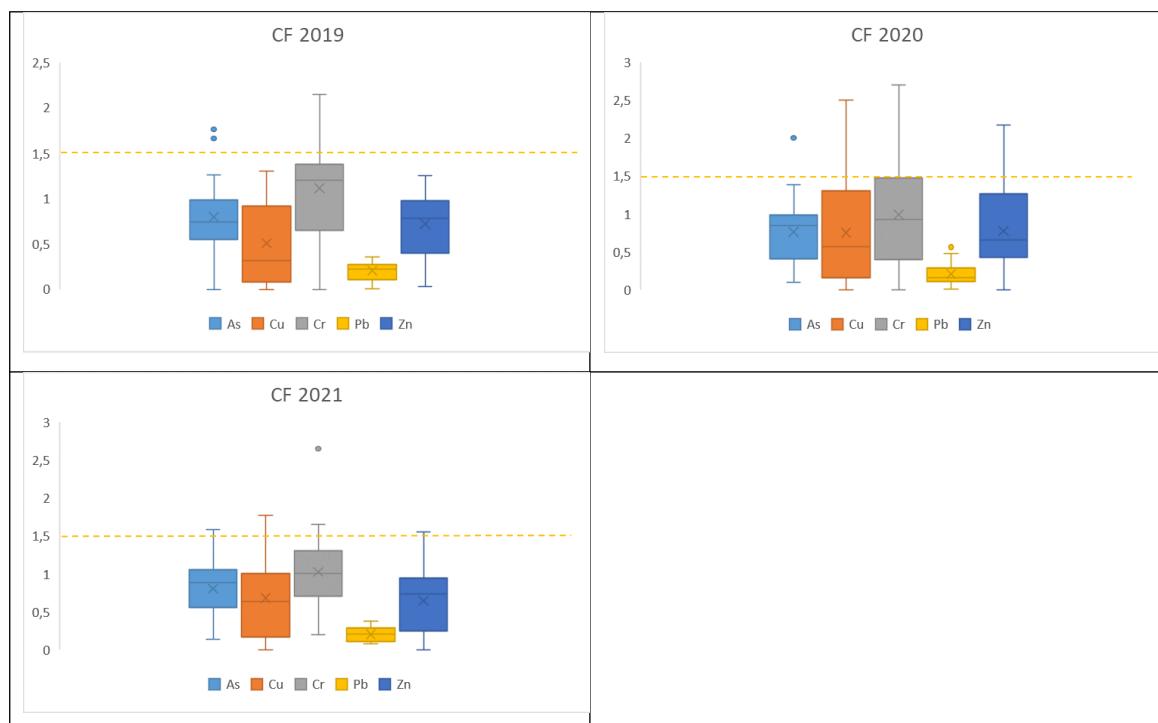


Figura 4.24. Diagrama de cajas y bigotes de valores de CF con respecto a los metales pesados.

Los siguientes índices, a diferencia de los anteriores, evalúan la contaminación respecto a la ubicación. El PLI toma en consideración el valor de CF de cada metal y el RI emplea la toxicidad del elemento.

La Figura 4.25 muestra la carga de contaminación en sedimentos según el PLI. Para el período analizado, en el 2019 hubo una ausencia de contaminación de metales pesados, mientras que en el 2020 si se presentó contaminación en 5 de los 7 puntos. En el 2021 se repitió el escenario del 2019. Por otra parte, en la Figura 4.26 se muestran los valores de RI que en todos los casos indicaron un nivel de riesgo ecológico bajo debido a que el índice umbral para considerar la probabilidad de riesgo es de 150.

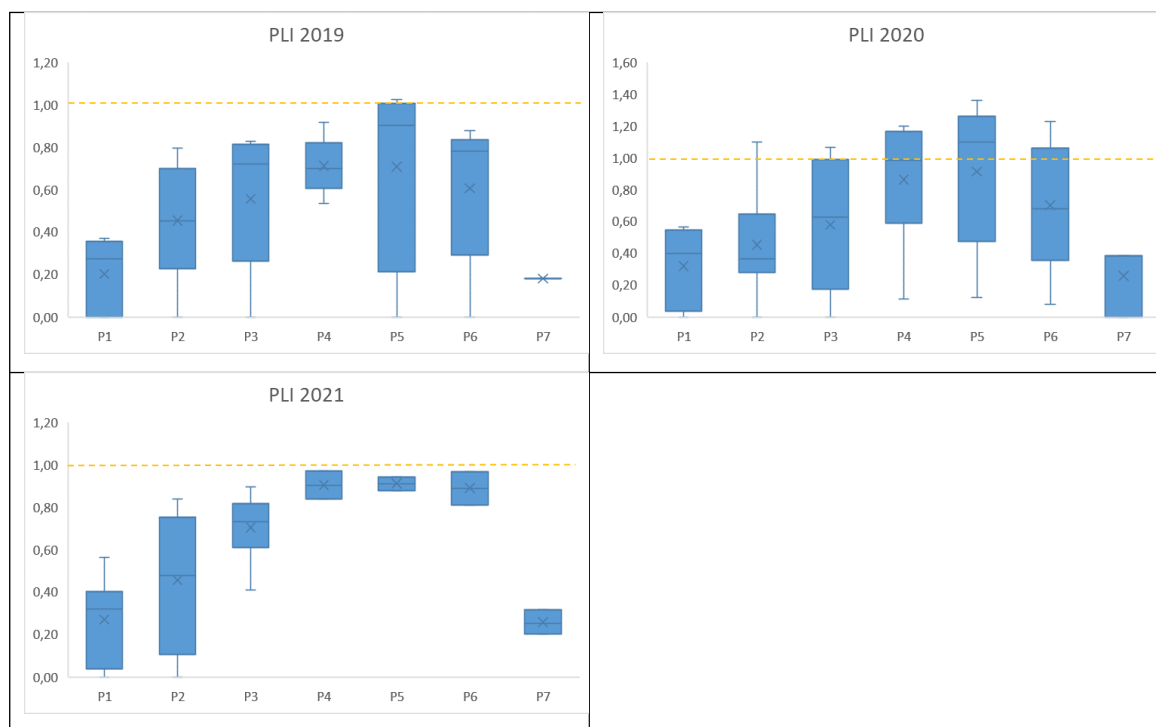


Figura 4.25. Diagrama de cajas y bigotes de valores de PLI con respecto a los metales pesados.

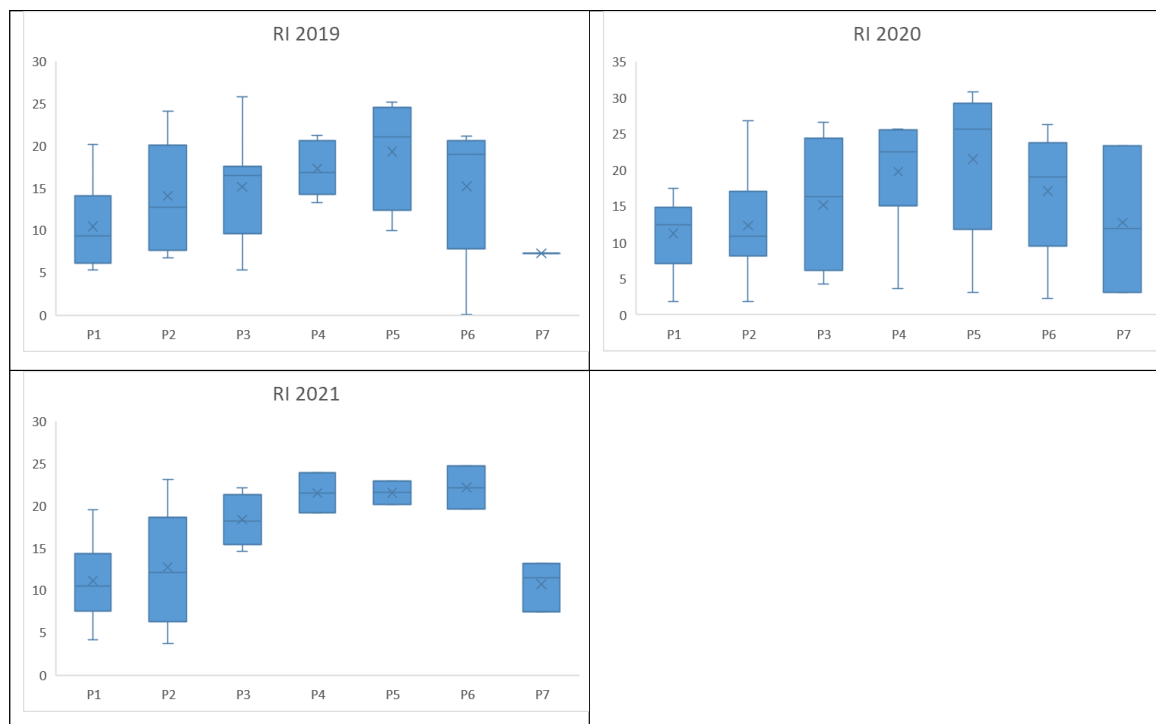


Figura 4.26. Diagrama de cajas y bigotes de valores de RI con respecto a los metales pesados.

4.5 Análisis estadístico

Dado los datos no paramétricos se realizó el análisis de correlación empleando coeficiente de correlación T de Kendall utilizando correlación significativa de 0.01. El análisis de correlación fue ejecutado en conjunto con parámetros fisicoquímicos para obtener todas las correlaciones posibles entre los metales pesados en cuestión para cada año. La Tabla 4.2 muestra el análisis para el 2019 para el que se obtuvieron 23 pares de correlaciones significativas con valores que oscilan entre 0.301 y 0.751.

El As tuvo una correlación positiva moderada de ($r=0.595$) con el Cr, indicando que se pudieron formar bajo las mismas condiciones geoquímicas. Del mismo modo que se observó una correlación significativa entre el Cr-Cu-Pb-Zn, lo que sugiere posibles fuentes similares de estos metales en los sedimentos. El Cu, Cr y Pb se correlacionaron moderada y negativamente con el pH ($r=-0.370 - r=-0.318$) lo que

podría estar indicando una reacción de control del pH que condujo la liberación de estos metales en los sedimentos desde sus diferentes fuentes.

Los índices estaban moderada y positivamente relacionados con los metales pesados estudiados, indicando así su estrecha relación como contribuyentes a los valores obtenidos para estos índices de contaminación. El Cu presentó una alta correlación con el PLI y el As y Cr con respecto al RI.

Tabla 4.2. Análisis de correlación entre metales pesados en el 2019

	pH	As	Cu	Cr	Pb	Zn	PLI	RI
pH	1							
As	-.188	1						
Cu	-.370**	.308*	1					
Cr	-.376**	.595**	.518**	1				
Pb	-.216	.301*	.482**	.479**	1			
Zn	-.318**	.303*	.689**	.585**	.669**	1		
PLI	-.386**	.446**	.743**	.675**	.507**	.649**	1	
RI	-.309**	.751**	.576**	.764**	.439**	.535**	.697**	1

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

* . La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

La Tabla 4.3 muestra el análisis para el 2020. Se obtuvieron 21 pares de correlaciones significativas con valores que van entre 0.277 y 0.826. Se observó en su mayoría una correlación positiva moderada entre los metales y una correlación fuerte entre Cu-Pb, Cu-Zn, Pb-Zn. A diferencia del 2019, el pH no guardó relación con los metales.

Los índices estaban moderada y positivamente relacionados con los metales pesados, sin embargo, se observó una mayor correlación entre el Pb y los índices indicando que es un gran contribuyente para los índices de contaminación, seguido del Zn y Cu que presentaron correlaciones altas con respecto al PLI y el As para el RI.

Tabla 4.3. Análisis de correlación entre metales pesados en el 2020

	pH	As	Cu	Cr	Pb	Zn	PLI	RI
pH	1							
As	.020	1						
Cu	-.085	.373**	1					
Cr	-.050	.599**	.482**	1				
Pb	-.103	.543**	.778**	.640**	1			
Zn	-.026	.470**	.743**	.604**	.712**	1		
PLI	-.181	.561**	.747**	.719**	.826**	.749**	1	
RI	-.074	.725**	.666**	.680**	.785**	.687**	.817**	1

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

* La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

La Tabla 4.4 muestra el análisis para el 2021, en el que se obtuvieron 19 pares de correlaciones significativas con valores que oscilan entre 0.345 y 0.777. El As tuvo una correlación moderada y positiva con el Pb (r0.345) y correlaciones positivas moderadas entre Cu-Cr-Pb-Zn. En el 2021, el Cr fue el único que guardó relación negativa con el pH de manera. Al igual que en los años anteriores, hubo una estrecha relación entre los metales y los índices, donde el Zn, Cu, Cr y Pb presentaron fuertes correlaciones con respecto al índice de carga de contaminación.

Tabla 4.4. Análisis de correlación entre metales pesados en el 2021

	pH	As	Cu	Cr	Pb	Zn	PLI	RI
pH	1							
As	-.104	1						
Cu	-.303*	.171	1					
Cr	-.415**	.313*	.544**	1				
Pb	-.327*	.345**	.583**	.522**	1			
Zn	-.215	.207	.623**	.534**	.586**	1		
PLI	-.324*	.354**	.728**	.728**	.722**	.732**	1	
RI	-.241	.555**	.622**	.622**	.648**	.561**	.777**	1

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

* La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

La Figura 4.27 muestra una gráfica de dispersión de los puntos de muestreo a lo largo de todo el periodo de estudio con respecto a 2 factores obtenidos a partir del análisis de componentes principales. La tabla 4.5 permitió distinguir ambos factores, en donde el factor 1 incluyó a las variables Cr, Cu, Pb y Zn y el factor 2 al As.

Tabla 4.5 Matriz de componente rotado

	Componente	
	1	2
Cu	.936	.116
Zn	.906	.241
Pb	.857	.348
Cr	.610	.607
As	.149	.953

De la gráfica se puede apreciar 4 agrupamientos, cada uno con características específicas que permitieron determinar la ausencia o presencia de contaminación en relación a los 2 factores calculados que dependieron de las concentraciones de los metales pesados. C1 corresponde a un agrupamiento de valores altos del factor 1 y bajos del factor 2 lo cual indica una nula a baja afectación de Cr, Cu, Zn y Pb que conlleva una ausencia de contaminación. C2 relaciona valores bajos de ambos factores indicando una afectación nula de metales pesados y por ende también una ausencia de contaminación. C3 agrupa valores bajos correspondientes al factor 1 y altos del factor 2 indicando una afectación nula o baja de As. Finalmente, C4 pone en conjunto valores altos de ambos factores indicando que para este caso la contaminación está presente

Desde el punto de vista geográfico, considerándose como zona de estuario interior los sistemas de Estero Salado y el Río Guayas hasta el extremo occidental de la Isla Puná, y como estuario exterior la zona occidental de la Isla Puná se pudo evidenciar que el sector de estuario exterior (P1 y P7) se relaciona

con una mejor calidad de sedimento en comparación con el estuario interior (P2-6).

Los puntos de estuario exterior se encontraron entre las zonas que indicaron ausencia de contaminación mientras que varios puntos muestreados de interior se concentraron en la zona de contaminación. De la zona de contaminación, la mayoría de las muestras fueron tomadas en el sector de los esteros, es decir más cerca de la ciudad.

Los conjuntos establecidos guardan relación con el diagrama de PLI que indicaba en qué puntos había contaminación y con los datos de Igeo y CF que señalaban la existencia de una ligera afectación de determinado metal pesado.

El C2 coincide con los puntos de menor acumulación de metales (P1, P2, P7), el C1 y C3 con los de acumulación media-alta (P2, P3, P4, P6) y el C4 con los de alta acumulación (P3, P4, P5, P6). Cabe destacar que, a excepción del As, las zonas de acumulación de los metales pesados restantes se mantuvieron constantes, es por esa razón que el As es considerado como un factor 2 y está representado en el eje y.

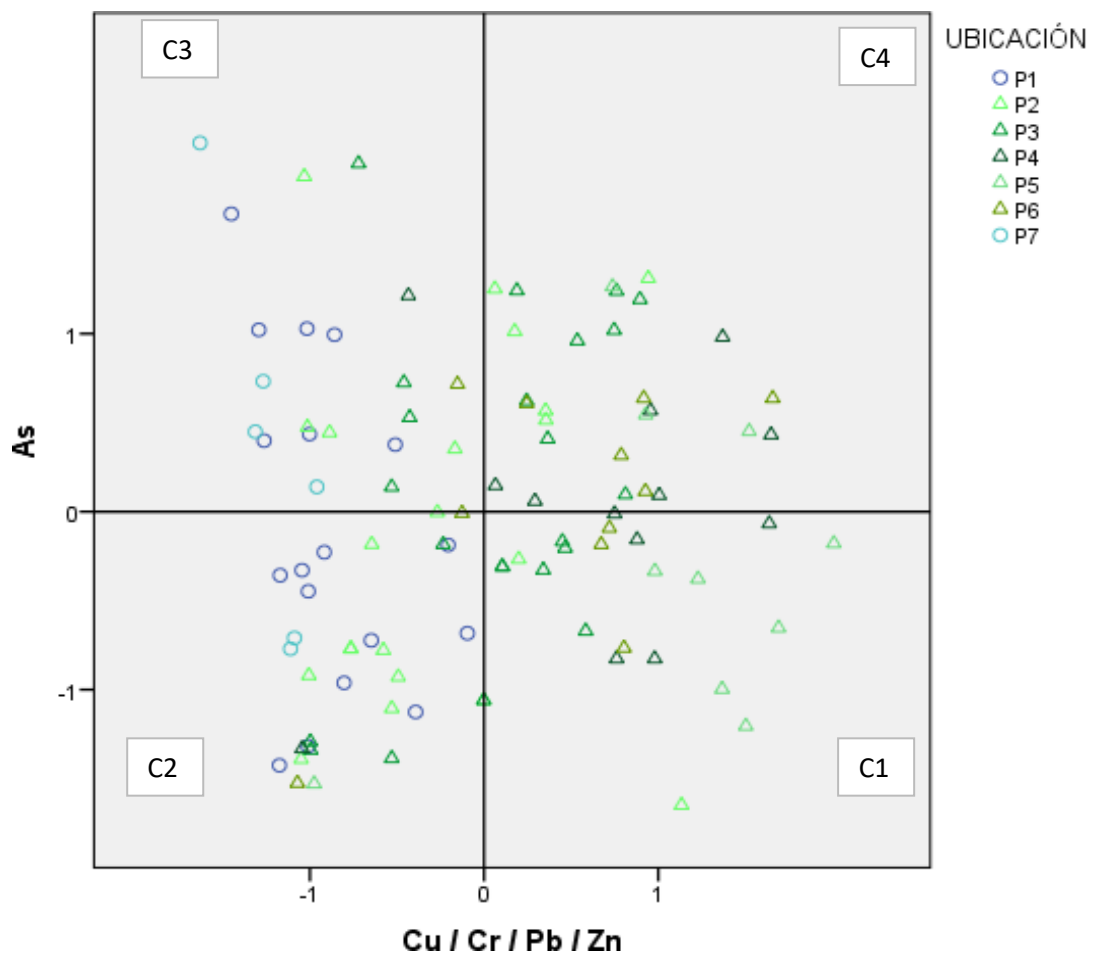


Figura 4.27 Diagrama de dispersión de puntos muestreados según factores

El análisis fue empleado para estudiar la relación y las posibles fuentes de los metales pesados en los sedimentos de la zona del golfo. Las fuentes pueden ser de origen natural o antropogénico. Respecto a las fuentes antropogénicas, estas pueden derivar de la actividad aguas arriba y aguas abajo. Aguas arriba incluye a las actividades agrícolas, mineras, de industrias y las resultantes de las poblaciones asentadas a los márgenes. Aguas abajo, la fuente puede provenir de arrastre de cualquier contaminante por el flujo y reflujo producido de la marea.

Estudios de impacto ambiental y monitoreos realizados por el Ministerio de Ambiente, Agua y Transición Ecológica demuestran que hay industrias que no cumplen con las normas de descarga de sus aguas residuales a los esteros

(Zambrano, n.d.). Entre ellas destacan las empacadoras de camarón, empresas manufactureras, servicio de mantenimiento, lavado y lubricado de carros, talleres mecánicos, el sector de producción y elaboración de alimentos, almacenamiento y depósito de productos alimenticios, producción de insumos agrícolas, producción de huevos y crianza de animales, entre otros. Adicionalmente se debe agregar que solo el 11% de aguas residuales generadas en la ciudad son tratadas, el resto son descargadas directamente a los cuerpos de agua (Interagua, 2014).

Para que estudios demuestren una importante contaminación las descargas en la zona del golfo deben ser considerables debido al caudal de la zona superior a 10 000 m³/s por efecto de las mareas. Es así como los metales pesados deben ser descargados en grandes cantidades para su detección.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

En conclusión, a través de guías nacionales e internacionales se pudo evidenciar contaminación por metales pesados en la zona del Golfo de Guayaquil en zonas específicas.

La acumulación de As fue cambiante a lo largo de los 3 períodos analizados, y su promedio anual por debajo del límite permisible nacional e internacional. A pesar de ello se evidenciaron casos en los que se superaron los límites y a través de los índices se pudo constatar la posibilidad de que exista alguna perturbación que genere la contaminación.

El Cu tiende a acumularse al norte de la zona de estudio y a diferencia del As, el promedio de concentración es mayor al de la normativa internacional, pero menor que el estatuto nacional. Siguiendo estándares internacionales, es evidente una concentración y acumulación no adecuada de Cu en la zona del golfo, en específico en los puntos correspondiente a los esteros, es decir en la zona poblada. Según los índices hay un aumento en la contaminación por parte del Cu registrando su pico en el 2020.

Respecto al Cr el escenario es similar al Cu en el que los puntos correspondientes a los esteros son los que presentan la mayor acumulación y las concentraciones menos adecuadas. En estos puntos se evidenciaron concentraciones que en todo momento estuvieron por encima de esta norma. Según los índices la contaminación al igual que el Cu tiene su pico en el 2020.

El Pb sigue la misma tendencia de acumulación que los otros metales en el sector correspondiente a esteros. Para este caso en particular, las concentraciones a lo largo de todo el periodo fueron menor a los 2 límites y el promedio se mantuvo muy

por debajo de ambas normativas y los índices corroboraron que no hay indicios de contaminación.

El Zn con tendencia a acumularse en la zona norte presentó un promedio anual que se mantuvo por debajo de ambos límites, sin embargo, se detectaron altas concentraciones que superaron el límite nacional. Se registró contaminación de Zn en el 2020 que en el 2021 disminuyó.

Las zonas que en general registraron la mayor acumulación son las que presentan una mayor carga de contaminación de sedimentos. En el 2020 se registró una ligera a moderada contaminación que disminuyó en el 2021. El nivel de riesgo ecológico en todos los períodos permaneció bajo.

Los índices estaban moderada y positivamente relacionados con los metales pesados, sin embargo, se observó una mayor correlación entre el Pb y los índices indicando que es un gran contribuyente para los índices de contaminación, seguido del Zn y Cu que presentaron correlaciones altas con respecto al PLI y el As para el RI.

Los puntos de estuario exterior se encontraron entre las zonas que indicaron ausencia de contaminación mientras que varios puntos muestreados de interior se concentraron en la zona de contaminación. De la zona de contaminación, la mayoría de las muestras fueron tomadas en el sector de los esteros, es decir más cerca de la ciudad.

Las posibles fuentes de contaminación están asociadas a la actividad antropogénica proveniente de los diferentes sectores productivos en torno al GG. La contaminación evidente de Cu y Cr es probable que se deba a los desechos de las industrias manufactureras, residuos de actividad minera y al sector de transporte marítimo que son la principal fuente de estos metales en este sector. La contaminación no se asocia a una causa específica ya que no se registran altos índices.

La zona donde se registra mayor acumulación de metales pesados es el sector donde se evidencia la contaminación y el más cercano a la población.

5.2 Recomendaciones

Determinar fuentes de la contaminación más específicas mediante un estudio más a fondo en la zona norte donde se ha evidenciado el mayor índice a través de campañas presenciales y análisis químicos que permitan observar de primera mano las fuentes que pueden provocar un daño al medio ambiente en relación con la acumulación de metales pesados.

Determinar el grado de contaminación empleando valores de fondo de la zona del golfo calculados directamente a través de muestreo y ensayos químicos.

Analizar mediante especiación química muestras de la zona de estudio para poder elaborar un modelamiento con el fin de identificar el comportamiento de los metales pesados entre el agua y los sedimentos.

Realizar el mismo estudio con respecto a la geoquímica y contaminación de muestras de agua en el Golfo de Guayaquil

BIBLIOGRAFÍA

- Addinsoft. (2022). *Análisis de Componentes Principales (ACP)*.
<https://www.xlstat.com/es/soluciones/funciones/analisis-de-componentes-principales-acp>
- APG. (2020). *El Golfo de Guayaquil recibió 200 buques en el mes de febrero*.
<http://www.puertodeguayaquil.gob.ec/el-golfo-de-guayaquil-recibio-200-buques-en-el-mes-de-febrero/>
- BCE. (2019). *Guayaquil: Aporte al PIB nacional, por sectores económicos*.
- BCE. (2020). *Ecuador: Aporte al Producto Interno Bruto, según sectores económicos*.
- Benitez, S. (1975). *Morfología y sedimentos superficiales del Golfo de Guayaquil*.
Escuela Superior Politécnica del Litoral.
- Benitez, S. (1995). *Évolution géodynamique de la province côtière sud-équatorienne au Crétacé supérieur-Tertiaire* Stalin Benitez To cite this version : HAL Id : tel-00542421
Évolution géodynamique de la province côtière sud-équatorienne au Crétacé supérieur-Tertiaire The geo.
- Calahorrano, A. (2005). *Structure de la marge du Golfe de Guayaquil (Equateur) et propriétés physiques du chenal de subduction, à partir de données de sismique marine re flexion et réfraction*. UPMC Paris VI.
- CCME. (2001). *Canadian Sediment quality guidelines*.
- Cobos, L. E., & Montenegro, G. (2010). *Estudio Integrado del Golfo de Guayaquil del Mioceno al Reciente* (Issue 1).
- Constitución de la República del Ecuador, Pub. L. No. 449 (2008).
https://www.oas.org/juridico/pdfs/mesicic4_ecu_const.pdf
- Cruz, M. C., Ortega, M. B., Mosalve, E. R., Mihi, D. R., & Rodríguez, E. S. (2015). Análisis Del Contenido De Metales En Aguas, Sedimentos Y Peces En La Cuenca Del Río Santiago, Provincia De Esmeraldas, Ecuador. *Investigación y Saberes*, 4(2), 32–42.
<http://www.utelvt.edu.ec/ojs/index.php/is/article/view/103>
- Deniaud, Y., Baby, P., Basile, C., Ordoñez, M., Montenegro, G., & Mascle, G. (1999). Opening and tectonic and sedimentary evolution of the Gulf of Guayaquil: Neogene and Quaternary fore-arc basin of the south Ecuadorian Andes. *Comptes Rendus de l'Academie Des Sciences Series IIA Earth and Planetary Science*, 3(328), 181–187.

- Ego, F., Sébrier, M., Lavenu, A., Yepes, H., & Egues, A. (1996). Quaternary state of stress in the Northern Andes and the restraining bend model for the Ecuadorian Andes. *Tectonophysics*, 259(1–3), 101–116. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(95\)00075-5](https://doi.org/10.1016/0040-1951(95)00075-5)
- EPA. (2015). *METHOD 3005A*. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3005a.pdf>
- Escobar-Segovia, K., Jiménez-Oyola, S., Garcés-León, D., Paz-Barzola, D., Navarrete, E. C., Romero-Crespo, P., & Salgado, B. (2021). Heavy metals in rivers affected by mining activities in Ecuador: Pollution and human health implications. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 250, 61–72. <https://doi.org/10.2495/WRM210061>
- FAO. (2005). *Evaluación de los Recursos Forestales Mundiales 2005. Estudio Temático sobre Manglares Ecuador*.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- Hamidu, H., Halilu, F. B., Yerima, K. M., Garba, L. M., Suleiman, A. A., Kankara, A. I., & Abdullahi, I. M. (2021). Heavy metals pollution indexing, geospatial and statistical approaches of groundwater within Challawa and Sharada industrial areas, Kano City, North-Western Nigeria. *SN Applied Sciences*, 3(7). <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04662-w>
- Interagua. (2014). *Estudio de Impacto Ambiental*. <https://www.emapag-ep.gob.ec/emapag/wp-content/uploads/2014/09/EIA-Completo-160914.pdf>
- Kendrick, E., Bevis, M., Smalley, R., Brooks, B., Vargas, R. B., Lauría, E., & Fortes, L. P. S. (2003). The Nazca-South America Euler vector and its rate of change. *Journal of South American Earth Sciences*, 16(2), 125–131. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(03\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(03)00028-2)
- Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C., Mounier, S., Donlagić, N., Le Poupon, C., & Pižeta, I. (2013). Distribution and chemical speciation of arsenic and heavy metals in highly contaminated waters used for health care purposes (Srebrenica, Bosnia and Herzegovina). *Science of the Total Environment*, 443, 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.002>

- Lestari, Budiyanto, F., & Hindarti, D. (2018). Speciation of heavy metals Cu, Ni and Zn by modified BCR sequential extraction procedure in sediments from Banten Bay, Banten Province, Indonesia. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 118(1), 012059. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/118/1/012059>
- Liu, P., Zheng, C., Wen, M., Luo, X., Wu, Z., Liu, Y., Chai, S., & Huang, L. (2021). Ecological risk assessment and contamination history of heavy metals in the sediments of chagan lake, northeast china. *Water (Switzerland)*, 13(7), 1–16. <https://doi.org/10.3390/w13070894>
- MAE-TULSMA. (2015). *Texto Unificado de Legislación Secundaria Medio Ambiental. Ministerio de Ambiente de Ecuador.*
- Mite, M. (1989). *Mapa geomorfológico de Guayaquil a escala 1:20.000.* Escuela Superior Politécnica del Litoral.
- Mora, A., Jumbo-Flores, D., González-Merizalde, M., & Bermeo-Flores, S. A. (2016). Niveles de metales pesados en sedimentos de la cuenca del río puyango, Ecuador. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 32(4), 385–397. <https://doi.org/10.20937/RICA.2016.32.04.02>
- Navarrete-Forero, G., Morales Baren, Lady, Dominguez-Granda, L., Pontón Cevallos, J., & Marín Jarrín, J. R. (2019). Heavy metals contamination in the gulf of guayaquil: Even limited data reflects environmental impacts from anthropogenic activity. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(3), 731–755. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.03.18>
- ONU. (2018). Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible Una oportunidad para América Latina y el Caribe Gracias por su interés en esta publicación de la CEPAL. In *Publicación de las Naciones Unidas*. https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/40155/24/S1801141_es.pdf
- Pilco, M. F., & Viera, G. (2014). *DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE BIORREMOCIÓN DE METALES PESADOS CON CIANOBACTERIA Nostoc spp., DE LOS PÁRAMOS ANDINOS: PAPALLACTA, PINTAG Y GUAMOTE; CASO: EFLUENTE DE CURTIEMBRE, TOTORAS-AMBATO.* Universidad Central del Ecuador.
- Pochat, V., Donoso, M., & Saldarriaga, J. (2018). *Proceso Regional de las Américas: Foro Mundial del Agua 2018: Informe subregional América del Sur: Resumen*

ejecutivo. 1–102.

- Revista Industrias Ec. (2020). *Cámara de Industrias de Guayaquil: 84 años en una ciudad con tradición industrial*. <https://revistaindustrias.com/camara-de-industrias-de-guayaquil-84-anos-en-una-ciudad-con-tradicion-industrial/>
- Reyes, A., Thiombane, M., Panico, A., Daniele, L., Lima, A., Di Bonito, M., & De Vivo, B. (2020). Source patterns of potentially toxic elements (PTEs) and mining activity contamination level in soils of Taltal city (northern Chile). *Environmental Geochemistry and Health*, 42(8), 2573–2594. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00404-5>
- Rodrigo Oviedo, A., Moína-Quimí, E., Naranjo-Morán, J., & Barcos-Arias, M. (2017). Contaminación por metales pesados en el sur del Ecuador asociada a la actividad minera. *Bionatura*, 2(4), 437–441. <https://doi.org/10.21931/RB/2017.02.04.5>
- Seyfried, H., Worrier, G., Uhlig, D., Kohler, I., & Calvo, C. (1998). INTRODUCCIÓN A LA GEOLOGÍA Y MORFOLOGÍA DE LOS ANDES EN EL NORTE DE CHILE. *Chungará (Arica)*, 30(1). <https://doi.org/10.4067/S0717-73561998000100002>
- Siegel, F. R. (2002). *Environmental geochemistry of potentially toxic metals* (32nd ed.). Berlin: springer.
- Singh, M., Ansari, A. A., Müller, G., & Singh, I. B. (1997). Heavy metals in freshly deposited sediments of the Gomati River (a tributary of the Ganga River) effects of human activities. *Environmental Geology*, 29(3–4), 246–252. <https://doi.org/10.1007/s002540050123>
- Stoichev, T., Coelho, J. P., De Diego, A., Valenzuela, M. G. L., Pereira, M. E., de Chanvalon, A. T., & Amouroux, D. (2020). Multiple regression analysis to assess the contamination with metals and metalloids in surface sediments (Aveiro Lagoon, Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 159(July), 111470. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111470>
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33(1–4), 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>
- USDoE. (2020). *U.S. Department of Energy. RAIS: Risk Assessment Information System*. Umschau.

- Witt, C. (2002). *Evolution du bassin du Golfe de Guayaquil (Equateur) depuis le Quaternaire : analyse de la déformation à partir de profils de sismique réflexion.*
- Zambrano, N. (n.d.). *Listado de industrias con descargas al Estero Salado.*
<https://www.ambiente.gob.ec/listado-de-industrias-con-descargas-al-estero-salado/>
- Zay Ya, K., Otake, T., Koide, A., Sanematsu, K., & Sato, T. (2020). Geochemical characteristics of ores and surface waters for environmental risk assessment in the Pinpet iron deposit, southern Shan State, Myanmar. *Resource Geology*, 70(3), 296–308. <https://doi.org/10.1111/rge.12231>
- Zhao, X.-M., Yao, L.-A., Ma, Q.-L., Zhou, G.-J., Wang, L., Fang, Q.-L., & Xu, Z.-C. (2018). Distribution and ecological risk assessment of cadmium in water and sediment in Longjiang River, China: Implication on water quality management after pollution accident. *Chemosphere*, 194, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.127>