

**EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE METALES PESADOS EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES ALEDAÑOS AL EMISARIO
SUBMARINO DE MANZANILLO, BAHÍA DE CARTAGENA,
COLOMBIA, DURANTE EL PERIODO 1998 – 2010.**

LUIS CARLOS CERRO MEDINA

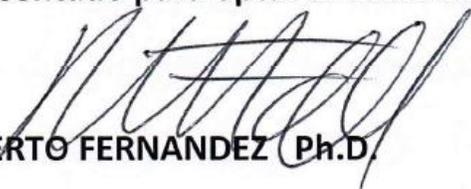


**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
PROGRAMA DE QUÍMICA
2018**

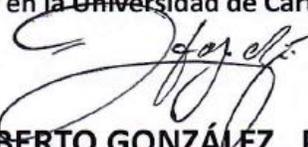
**EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS
SUPERFICIALES ALEDAÑOS AL EMISARIO SUBMARINO DE
MANZANILLO, BAHÍA DE CARTAGENA, COLOMBIA, DURANTE EL
PERIODO 1998 – 2010.**

LUIS CARLOS CERRO MEDINA

Trabajo de grado presentado para optar al título de Magister


ROBERTO FERNANDEZ Ph.D.

Director en la Universidad de Cartagena.


HUMBERTO GONZÁLEZ Ph.D.

Director en Aguas en Cartagena, S.A. E.S.P.



UNIVERSIDAD DE CARTAGENA

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
PROGRAMA DE QUÍMICA
2018**

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	2
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo general.	4
2.2. Objetivos específicos.	4
3. MARCO TEÓRICO	5
3.1. Metales Pesados	5
3.2. Algunos metales pesados y los daños que producen	7
3.3. Sedimentos	8
3.4. Propiedades de los Sedimentos	9
3.5. Factores que determinan unión de los metales al sedimento	11
3.6. Tipos de sustratos sólidos en sistemas acuáticos y mecanismo de unión de los metales pesados	12
3.7. Espectroscopía de absorción atómica	13
3.8. Tratamiento de la muestra	14
3.8.1. Secado	14
3.8.2. Tamizaje	14
3.8.3. Digestión	15
4. METODOLOGÍA	16
4.1. Descripción del área de estudio y muestreo	16
4.2. Tratamiento de las muestras previo a la digestión	17
4.3. Digestión	17
4.3.1. Digestión suave con HCl	17
4.3.2. Digestión fuerte con HNO₃	18
4.4. Análisis de las muestras	18
4.5. Determinación de materia orgánica	19
4.6. Tratamiento estadístico de los datos	19
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
5.1. Límite de cuantificación (LC)	21
5.2. Precisión y exactitud	21
5.3. Concentración de los metales pesados en el área de estudio.	25
5.3.1. Cadmio	25
5.3.2. Cobre	27

5.3.3.	Manganeso	28
5.3.4.	Níquel.....	29
5.3.5.	Plomo	30
5.3.6.	Zinc	30
5.3.7.	Cromo e Hierro	31
5.4.	Evaluación del Área de estudio	34
5.5.	Comparación entre las digestiones	37
5.6.	Análisis Estadístico.....	39
5.6.1.	Análisis de Varianza	39
5.6.2.	Análisis de Componentes Principales y análisis Clúster	40
6.	CONCLUSIONES	43
	BIBLIOGRAFÍA	45
	APÉNDICE.....	56

LISTA DE TABLAS

Tabla		Pág.
1	Concentración de patrones (mg/L), y longitud de onda utilizada (λ) para cada elemento.	18
2	Límite de Detección y Cuantificación en sedimentos	21
3	Coefficientes de variación para metales en sedimentos de las estaciones de muestreo.	22
4	Resultados obtenidos para muestras de sedimentos certificadas.	23
5	Porcentaje de recuperación para sedimentos analizados.	24
6	Promedio y rango para metales en la zona de descarga y en estación de referencia S6.	25
7	Concentración de Cd (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.	26
8	Concentración de Cu (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.	27
9	Concentración de Mn (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.	28
10	Concentración de Ni (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario Submarino	29
11	Concentración de Pb (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino	30
12	Concentración de Zn (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.	31
13	Concentración de Cr (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.	32
14	Concentración de Hierro en la zona de descarga del Emisario submarino.	32
15	Porcentaje de materia orgánica en la zona de descarga del emisario submarino.	33

16	Criterio de contaminación para metales en sedimentos: Technical Guidance for Screening Contaminated sediments)	34
17	Concentración de metales pesados en sedimentos (mg/kg) reportados en la Bahía de Cartagena y algunas partes del mundo.	35
18	Concentración de metales en sedimentos (mg/kg, Fe en %) utilizando digestiones suave (HCl 0,5 N) y fuerte (HNO ₃)	38
19	Porcentaje de metales liberado por la digestión débil (HCl 0.5 N) con respecto a la digestión fuerte (HNO ₃)	39

LISTA DE FIGURAS

Fig.		Pag.
1	Estaciones de muestreo de sedimentos en la Bahía de Cartagena.	16
2	Análisis de Componentes Principales (ACP) para metales en sedimentos de los años 2007 y 2010.	40
3	Comportamiento de sedimentación en el ACP para metales en sedimentos de los años 2007 y 2010.	41
4	Análisis Clúster Para metales en Sedimentos de los años 2007 y 2010.	42

LISTA DE APENDICES

Apéndice		Pag.
A	Resumen de Análisis estadísticos utilizados para la comparación en cada metal entre los años y las estaciones.	56
B	Comparación de Cd en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.	56
C	Comparación de Cu (mg/kg) en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.	58
D	Comparación de Mn (mg/kg) en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.	59
E	Comparación de Ni (mg/kg) en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.	60
F	Comparación de Pb (mg/kg) en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.	61
G	Comparación de Zn (mg/kg) en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.	62
H	Comparación de Cr (mg/kg) en los años 2007 y 2010.	63
I	Resumen estadístico para Fe.	64

RESUMEN

Se determinó las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos superficiales de nueve estaciones alrededor del Emisario Submarino de la Bahía de Cartagena. Las muestras fueron sometidas a procesos de secado, tamizaje y digestión (suave y fuerte), previo a su análisis por espectrofotometría de absorción atómica. La concentración de metal en sedimentos fueron 0.35 – 1.59 (Cd), 45.2 – 82.3 (Cr), 30.8 – 62.5 (Cu), 2.91 – 3.6 (% Fe), 180.0 – 734.8 (Mn), 18.5 – 38.1 (Ni), 11.9 – 32.6 (Pb) y 126.3 – 249.8 (Zn) mg/kg. La contaminación en el área se clasificó como moderada al comparar con criterios internacionales. Las técnicas de análisis multivariado (Componentes Principales y Clúster) demostraron que existe una relación directa entre los vertimientos y las estaciones próximas a éste y que solo para Mn, Ni y Cr se observó variación entre los años del estudio.

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas acuáticos ubicados en ciudades costeras se ven afectados generalmente por contaminación industrial y doméstica, ya que un alto número de industrias buscan su asentamiento en estas, con el fin de aprovechar las facilidades que ofrece en términos de transporte, garantizando de esta manera, el comercio internacional (Barragán & De Andrés, 2016). Cartagena de Indias, es una de las ciudades colombianas que presenta gran influencia de la actividad portuaria, además de este factor, anteriormente cerca del 40% de las aguas residuales de la ciudad se descargaba directamente a la bahía, por medio de un emisario submarino de 800 (Tosic et al., 2017; Tuchkovenko & Lonin, 2003).

Las aguas residuales contienen una gran cantidad de material orgánico e inorgánico, que generalmente se encuentran asociados a contaminantes tóxicos para las especies que habitan en los diferentes cuerpos de agua (Egorova & Ananikov, 2017; Gasperi et al., 2008). Dentro de éstos contaminantes se encuentran los metales pesados, los cuales presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad. Estos contaminantes han sido ampliamente investigados en ecosistemas acuáticos, mediante su determinación en aguas, peces y sedimentos, sin embargo, varios autores prefirieron estos últimos, ya que, a diferencia de otras matrices, ofrecen una mejor visión histórica de la contaminación por metales en el sistema y en algunos casos permite estimar con claridad las fuentes contaminantes (EPA, 1992; Alonso *et al.*, 2000; Burton, 2000; Buchman, 2008; Peluso, 2011; Castro & Valdés, 2012).

Algunos metales afectan de manera directa a especies acuáticas, y de manera indirecta, al hombre, ya que gran parte de la población se alimenta de peces y otras especies que habitan mares y ríos de muchas partes del mundo (Figueira et al., 2011; Navarro et al., 2007; Zubero et al., 2008).

A la contaminación de los sedimentos, y al deterioro del ecosistema, se le asocian efectos adversos en la biota, en algunos casos evidentes, y en otros difíciles de detectar (Peluso, 2011) por ejemplo, las comunidades de invertebrados bentónicas pueden verse alteradas,

disminuyendo y modificando su riqueza específica (incluso desaparecer por completo). Estos cambios pueden alterar ciertas funciones del ecosistema como el flujo de energía, la productividad y los procesos de descomposición (Griffith *et al.*, 2001; Peluso, 2011; Xiaodong *et al.*, 2017).

Con el fin de conocer el impacto que han producido las descargas de aguas residuales del Emisario Submarino sobre los niveles de metales pesados en una zona restringida de la Bahía de Cartagena en el periodo comprendido entre los años 1998 y 2010, se determinó por Absorción Atómica, la concentración de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, en sedimentos superficiales, y se evaluó el estado de contaminación por metales en el área, comparando los valores encontrados, con las principales normas y regulaciones ambientales (New York State Department of Environmental Conservation, 1999) , con estudios similares en zonas costeras (Caballero-Gallardo *et al.*, 2015; Fernandez-Maestre *et al.*, 2018; Naifar *et al.*, 2018; Tomic *et al.*, 2017; Vu *et al.*, 2017) y con los valores obtenidos para una zona de referencia en la cual no existe influencia del Emisario (EPA, 1992; Buchman, 2008;).

Los resultados obtenidos permitieron establecer el grado de contaminación del sistema en estudio y estimar los riesgos a los cuales pueden estar expuestas las especies que habitan este ecosistema, teniendo en cuenta las fracciones biodisponibles y totales para los metales en los sedimentos analizados (EPA, 1992; Tokalioglu *et al.*, 2000; EPA, 2000; Zhang *et al.*, 2007; Karlsson *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010).

Por otro lado, se evaluó las variaciones estadísticas existentes entre las concentraciones de los metales pesados desde el año 1998 al año 2010, así como las asociaciones más representativas entre grupos de metales específicos y las estaciones de muestreo analizadas utilizando para ello diversas técnicas de análisis multivariado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general.

Determinar la influencia de los vertimientos de aguas residuales sobre los niveles de metales pesados en sedimentos superficiales aledaños al emisario submarino en la zona de Manzanillo en la bahía de Cartagena, Colombia, y las posibles variaciones durante el período 1998 - 2010.

2.2. Objetivos específicos.

- Determinar la concentración total y biodisponible de Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos superficiales aledaños al emisario submarino en la zona de Manzanillo en la bahía de Cartagena, mediante espectroscopia de absorción atómica.
- Establecer el grado de contaminación por metales pesados en sedimentos superficiales de la zona influenciada por las descargas de aguas residuales del emisario submarino de Manzanillo, en la bahía de Cartagena, mediante la comparación con los principales criterios de contaminación.
- Determinar posibles variaciones, entre el contenido de cada metal, durante el periodo 1998 – 2010, en sedimentos de las zona circundante al emisario submarino de Manzanillo y en una zona de referencia alejada del área de las descargas residuales.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Metales Pesados

Entre los numerosos contaminantes que son introducidos como desechos a los ecosistemas acuáticos, y cuyo número es calculado por los expertos en más de un millón, se incluyen aquellos que no son directamente dañinos al hombre, pero también los que pueden afectar directamente la vida humana como los pesticidas, los hidrocarburos policíclicos aromáticos, la materia radiactiva y los metales pesados. La exposición a estos contaminantes puede conducir a desenlaces fatales como los envenenamientos por mercurio ocurridos en la bahía Japonesa de Minamata en la década del 50 y en Irak en 1972, o por cadmio, también en Japón y con más de cien muertes hasta 1965 (Förstner & Wittmann, 1979; Rodríguez, 2001; Schinitman, 2004).

Como metales pueden considerarse aquellos elementos químicos caracterizados por su brillo peculiar, por formar cationes en disolución, por tener óxidos e hidróxidos con carácter básico y por actuar sólo como reductores, propiedades derivadas de sus estructuras electrónicas, con bajas energías de ionización y pequeñas electronegatividades (Rodríguez, 2001; Schinitman, 2004).

Se plantea el uso del término "elemento traza" para designar aquellos elementos que existen en pequeñas concentraciones en los sistemas biológicos. Aunque, para propósitos prácticos, los términos de metales trazas, trazas inorgánicas, metales pesados, microelementos y micronutrientes, son empleados comúnmente como sinónimos. También se consideran como metales trazas los que se encuentran en concentraciones $< 100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (base seca) en la flora y la fauna marina (Eisler, 1981; Rodríguez, 2001; Schinitman, 2004).

De los más de 100 elementos conocidos por el hombre, la gran mayoría son metales, por lo que no es de extrañar que las posibilidades de contaminación por metales en el ambiente sean numerosas. Se debe tener presente que la corteza terrestre contiene muchos de los metales pesados que desde la edad de hierro han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de la civilización. El problema surge cuando prolifera su uso industrial. Y su empleo creciente en la vida cotidiana termina por afectar a la salud. De hecho, el crecimiento demográfico en zonas urbanas y la rápida industrialización han provocado serios problemas de contaminación y deterioro del ambiente, sobre todo, en los países en vías de desarrollo (Vaalgamaa, 2004).

Lo que hace tóxicos a los metales pesados no son en general sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse, y casi más importante aún, el tipo de especie que forman en un determinado medio. Cabe recordar que de hecho los seres vivos “necesitan” (en pequeñas concentraciones) a muchos de estos elementos para funcionar adecuadamente. Ejemplos de metales requeridos por el organismo incluyen: cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, vanadio, estroncio y zinc. El caso del hierro es notable entre estos, siendo vital para la formación de hemoglobina (Amiard *et al.*, 2007; Hentze *et al.*, 2010).

Los metales pesados se encuentran presentes en los medios acuáticos (el agua químicamente pura no existe en la naturaleza), aunque sus concentraciones (en ausencia de contaminación) son muy bajas. Los metales pesados se encuentran en estas aguas como coloides, partículas minerales (sólidos en suspensión), o fases disueltas (cationes o iones complejos). Las formas coloidales suelen dar lugar a la formación de hidróxidos, mientras que las partículas sólidas incluyen una gran variedad de minerales. Las fases disueltas pueden a su vez ser capturadas por adsorción o absorción en arcillas o hidróxidos. Adicionalmente, los compuestos orgánicos pueden constituir fases con gran capacidad de captura de cationes metálicos, que en ocasiones dan lugar a compuestos extremadamente tóxicos como el metilmercurio (CH_3Hg) (Salomons & Forstner, 1984; Rodríguez, 2001; Vullo, 2003).

En las aguas residuales, generalmente se determinan aquellos elementos que pueden encontrarse en desechos específicos. Para los organismos, aparecen como prioritarios Zn, Cu,

Cd, Pb y Hg, y en sedimentos la situación es parecida, metales como el Cu, Pb y Zn son los más estudiados, seguidos de Mn, Ni, Fe, Cd y Cr y en la minoría de los casos Co y As son bastante investigados aunque frecuentemente en forma aislada (Navarro *et al.*, 2007; Zubero *et al.*, 2008).

Los metales pesados han sido transportados por procesos naturales a través del ciclo hidrológico desde la primera ocurrencia de agua en el planeta, bien mediante la atmósfera, los metales solubles (lluvia y aguas interiores, estuarinas y marinas) o los asociados al material particulado (suelos y sedimentos) (Salomons & Förstner, 1984; Rodríguez, 2001; Schinitman, 2004; Amiard, 2007).

3.2. Algunos metales pesados y los daños que producen

Mercurio (Hg): Es un contaminante global. Proviene principalmente de la desgasificación de la corteza terrestre, las emisiones volcánicas y la evaporación de las masas de agua. Es utilizado en pilas, lámparas y termómetros. También se lo usa en odontología, en las amalgamas para obturación de caries, (muchos autores han señalado que esto no es conveniente) y en la industria farmacéutica. Las principales fuentes de emisión de mercurio son la fabricación de cloro en celdas de mercurio, producción de metales no ferrosos y la combustión de carbón mineral. Es tóxico y no se lo encuentra naturalmente en organismos vivos. Las intoxicaciones con mercurio pueden provocar temblores, gingivitis, alteraciones psicológicas y aborto espontáneo. Algunos procesos biológicos naturales pueden generar compuestos metilados de mercurio que se acumulan en los organismos vivos, especialmente en peces. El dimetilmercurio es muy tóxico y provoca enfermedades neurológicas. La principal ruta de ingreso a los seres humanos es por la cadena alimentaria y no por inhalación (Sánchez *et al.*, 2005).

Cadmio (Cd): Es un micronutriente esencial para los humanos, animales y plantas. Es persistente en el ambiente y si es absorbido por el organismo humano, puede persistir por décadas antes de ser excretado. En humanos, la exposición prolongada se relaciona con la disfunción renal. También puede llevar a enfermedades pulmonares, se le ha relacionado con

el cáncer de pulmón y puede provocar osteoporosis en humanos y animales. El ingreso medio diario, para humanos se estima en 0,15 μg procedente del aire y 1 μg del agua. Fumar unos 20 cigarrillos puede provocar la inhalación de 2 a 4 μg (Schinitman, 2004; Cotton & Wilkinson, 2006).

Plomo (Pb): Proviene de fuentes naturales y antropogénicas. Puede ingresar al organismo por el agua, alimentos, tierra y polvillo desprendido de viejas pinturas conteniendo plomo. Es maleable, dúctil y se le puede dar forma con facilidad. Asimismo, es uno de los metales no ferrosos que más se recicla. Se lo emplea en aleaciones, baterías, compuestos y pigmentos, revestimientos para cables, proyectiles y municiones. La exposición puede tener diversos efectos en humanos. Los niveles altos de exposición pueden afectar la síntesis de hemoglobina, la función renal, el tracto gastrointestinal, las articulaciones y el sistema nervioso (Schinitman, 2004; Cotton & Wilkinson, 2006).

Cromo (Cr): Se usa en aleaciones y pigmentos para cemento, papel, pinturas, caucho y otras aplicaciones. Frecuentemente se acumula en ambientes acuáticos, por lo que existe cierto riesgo de ingerir pescado contaminado. Los bajos niveles de exposición pueden provocar irritación de la piel y úlceras, mientras que la exposición prolongada puede causar daños hepáticos y renales, al tejido nervioso y al sistema circulatorio (Schinitman, 2004; Cotton y Wilkinson, 2006).

3.3. Sedimentos

Los Sedimentos pueden definirse como “mezcla compleja de fases sólidas que pueden incluir bacterias, materia orgánica, minerales arcillosos, óxidos metálicos, carbonatos, sulfuros y una numerosa cantidad de minerales”. Los contaminantes pueden estar asociados con varias de estas fases. Respecto al agua y la biota, los sedimentos son menos afectados por factores externos, por lo que constituyen un mejor exponente de la historia del sistema. Sin embargo, no reflejan ni la biodisponibilidad de los contaminantes, ni la situación instantánea y

generalmente tampoco las variaciones a corto plazo (Förstner & Wittmann, 1979; Peluso, 2011).

Los Sedimentos pueden colectarse de forma manual o con muestreadores. Para obtener muestras superficiales, los muestreadores se dividen en dos grupos: de caja y jaibas o dragas (Aminot & Chaussepied, 1983).

Para su preservación hasta el procesamiento, las muestras son almacenadas en bolsas plásticas o envases de cristal o plásticos y congeladas inmediatamente, con lo que se limita la actividad biológica y se previene cualquier transformación química, tales como pérdidas de elementos volátiles de interés (Hg, As, Se) o alteraciones de la materia orgánica (González, 1997; EPA, 2001).

3.4. Propiedades de los Sedimentos

Las propiedades de los sedimentos, ofrecen una base para su clasificación y pueden ser útiles para diferenciar unos sedimentos marinos de otros. Estas propiedades permiten establecer relaciones entre el sedimento y los factores del ambiente (Barreiro, 1991; Amiard, 2007).

En general, algunas de las propiedades de los sedimentos que se suelen tomar en consideración, para diferenciar unos sedimentos marinos de otros son: el color, el tamaño y/o la forma de las partículas, la permeabilidad, el contenido de materia orgánica, la acidez, el contenido de cloruro de sodio, entre las más importantes (Salomons & Forstner, 1984; Barreiro, 1991; Peluso, 2011).

El color de un sedimento es afectado principalmente por las condiciones oxidantes o reductoras y por la escasez o abundancia de materia orgánica; se producen tonos rojizos y ocre, debido a los óxidos de hierro, en presencia de abundante oxígeno libre; tonos negros en ausencia de este elemento y cuando abunda la materia orgánica; y tonalidades intermedias, verdes y azules, bajo concentraciones intermedias (Salomons & Forstner, 1984; Barreiro, 1991; Peluso, 2010).

Los colores blancos, grises y levemente amarillentos suelen corresponder a sedimentos biógenos en los que predominan esqueletos calcáreos y silícicos o bien a terrígenos dominados por el cuarzo (Salomons & Forstner, 1984; Barreiro, 1991; Peluso, 2011).

La sucesión de láminas o estratos de tonos claros y oscuros indica alternancia de condiciones de sedimentación y el grosor de cada lámina de color diferente permite estudiar los ritmos de los cambios ambientales y la velocidad de sedimentación, si se tienen referencias cronológicas (Salomons & Forstner, 1984; Barreiro, 1991).

La acidez suele oscilar entre valores de pH cifrados en torno a 6 en marismas pantanosas, y básicos de 8.5 en cuencas oceánicas. El potencial de oxidación-reducción o tendencia del sistema a captar o ceder electrones, que se expresa como Eh, varía entre condiciones oxidantes de +400 mili voltios y condiciones reductoras con valores de hasta - 400 mili voltios. Ambas propiedades varían mucho desde la superficie de contacto con el agua marina hacia el interior del sedimento y en la variación juega un importante papel la flora bacteriana. Esta oxida hidratos de carbono o grasas, liberando dióxido de carbono, o proteínas, y grasas formando amoníaco y ácido sulfhídrico (Salomons & Forstner, 1984; Barreiro, 1991; Sormunen, 2008).

Si ello ocurre cerca de la superficie en ambiente oxigenado pueden formarse nitratos y sulfatos, pero si el ambiente es anóxico pueden precipitarse sulfuros, gracias a la utilización de los sulfatos preexistentes por bacterias sulfatorreductoras. El nivel de Eh cero suele coincidir con el de la aparición de ácido sulfhídrico y se toma como indicador del cambio de condiciones aeróbicas a anaeróbicas. En condiciones anaeróbicas la fauna bentónica escasea y muchas de sus conchas se rellenan de piritita. Esta adquiere una estructura de coliflor porque la precipitación del sulfuro de hierro ha sido provocada por colonias bacterianas sulfatorreductoras (Salomons & Forstner, 1984; Barreiro, 1991; Sormunen, 2008).

La textura, es decir, el tamaño de los granos y la proporción en que intervienen determinados tipos de tamaños, depende de muchos factores, ya que en el sedimento pueden coincidir partículas generadas por vías muy variadas y de tamaño muy diferentes.

En general la textura es gruesa (gravas y arenas) en algunas zonas litorales y coralinas, es de mezcla en la plataforma continental y es fina en ambientes de alta mar y en costas lagunares y deltaicas (Barreiro, 1991).

La reflectividad acústica de los sedimentos es otra propiedad de interés en el análisis del tipo de fondo y subfondo del océano y se aprovecha para interpretar cómo son estos a partir de las informaciones sobre la profundidad y el relieve que de manera casi rutinaria obtienen los buques oceanográficos en sus campañas.

Los fondos arenosos y rocosos de aguas someras reflejan la mayor parte del sonido, mientras que los fondos limosos y arcillosos escasamente compactados absorben la mayor parte de la energía sonora y, por consiguiente, reflejan sólo una pequeña fracción. La parte absorbida puede penetrar hasta algún horizonte más compacto del subfondo y reflejarse desde él, con lo que se obtiene información sobre variaciones subsuperficiales. Ello se debe a que la textura influye en la porosidad y ésta es una de las principales determinantes de las propiedades acústicas del sedimento (Salomons & Forstner, 1984; Barreiro, 1991; Sormunen, 2008).

3.5. Factores que determinan unión de los metales al sedimento

Los sedimentos vienen siendo considerados como transportadores a la vez que posible fuente de contaminación en los sistemas acuáticos. Los contaminantes no están necesariamente fijos de forma permanente, pueden ser modificados por mediación de agentes biológicos y químicos, tanto en el compartimiento sedimentario como en la columna de agua. Además la bioacumulación y la transferencia a lo largo de la cadena trófica puede verse fuertemente afectada por las propiedades de contaminantes asociados al sedimento (Salomons & Forstner, 1984; Schinitman, 2004; Sormunen, 2008; Peluso, 2011).

Förstner (1989) establece el origen de la investigación moderna en el campo de los contaminantes ligados a partículas en la idea de que los sedimentos reflejan las condiciones biológicas, físicas y químicas de una masa de agua. Según ese concepto, la evolución histórica de parámetros limnológicos podría ser tratada a través del estudio de perfiles

verticales del sedimento. A principios del pasado siglo Nipkow (1920) sugirió que la secuencia alternativa de capas podría estar relacionada con variaciones en los estatus de los sistemas de un lago.

La investigación de compuestos tóxicos ha incluido aspectos del sedimento desde sus inicios. A finales de los sesenta los metales pesados en el río Rhin (Vega & Weng, 2013) y el metilmercurio en la bahía de Minamata (Jensen & Jernelöv, 1967; Sormunen, 2008; Peluso, 2011).

Para una valoración de las concentraciones de elementos traza en los sedimentos de un estuario, es importante conocer los factores que determinan la incorporación de esos elementos al sedimento. El material particulado es un componente clave para explicar el transporte de metales en los sedimentos.

3.6. Tipos de sustratos sólidos en sistemas acuáticos y mecanismo de unión de los metales pesados

Dentro del sistema acuático, los metales se reparten entre los diferentes compartimientos: ligandos orgánicos e inorgánicos en disolución, y material particulado (Tessier & Campbell, 1988). Las fuertes interacciones de productos contaminantes (como los metales pesados y compuestos orgánicos de síntesis) con el material particulado hace que su comportamiento en ríos y estuarios venga regulado por el material en suspensión. (Presley *et al.*, 1980; Katz & Kaplan, 1981; Santschi, 1983; Peluso, 2011), de tal modo que la mayor parte de los metales transportados en sistemas acuáticos naturales se fija rápidamente sobre material sólido. La unión con el material particulado llevará, en último caso, a la incorporación de los elementos traza en el sedimento.

Por ello los sedimentos son un almacén altamente concentrado de metales pesados, con concentraciones varios órdenes de magnitud superiores a las de las aguas adyacentes (Tessier & Campbell, 1988; Barreiro, 1991; Peluso, 2011).

Goldberg (1954) clasificó de acuerdo a su origen en amplios grupos, las fuentes de enriquecimiento metálico natural en sustancias sólidas acuáticas: (a) Formaciones litogénicas producto de la meteorización que sólo sufren ligeros cambios. (b) Formaciones hidrogénicas

producto de la precipitación y de las sustancias absorbidas, formadas gracias a cambios físico-químicos del agua. (c) Formaciones biogénicas resultado de la descomposición de sustancias orgánicas y restos inorgánicos calcáreos silícicos. (d) Formaciones atmógenas procedentes de la deposición atmosférica. (e) Formaciones cosmógenas, partículas extraterrestre.

3.7. Espectroscopía de absorción atómica

Al estudiar ecosistemas acuáticos, las posibles muestras a analizar son sólidas (sedimentos, materia en suspensión y organismos) o líquidas (agua), pero la absorción solo se produce por vapores atómicos del analito, lo que evidencia la necesidad de poseer un mecanismo atomizador capaz de producir esos átomos libres (Thermo, 2004).

La fuente emisora de luz más común es la lámpara de cátodo hueco (HCL). También existen lámparas de descarga sin electrodos (EDL) cuyo uso es más limitado (Thermo, 2004).

El sistema de medición de la AA tiene como función seleccionar y procesar adecuadamente la señal luminosa para finalmente brindar una respuesta cuantitativa del fenómeno, bien en absorbancia o en concentración. Posee dos partes o subsistemas fundamentales: el de selección del espectro y el fotométrico donde se detecta y multiplica la señal previamente seleccionada (Thermo, 2004).

El sistema atomizador debe cumplir tres requisitos:

1. Producir la mayor cantidad posible de átomos libres.
2. Que la relación entre esta cantidad y la de átomos en la muestra sea constante.
3. Que sea simple y reproducible.

La aspiración de la solución de muestra en una llama, continúa siendo el más estable, conveniente, económico, fácil y rápido, siempre que sea aplicable. El nebulizador y el quemador son sus componentes fundamentales y forman un conjunto considerado "el corazón del espectrofotómetro". Las mezclas gaseosas más empleadas son las de

aire/acetileno (suficiente para muchos elementos representativos y metales de transición) y la de óxido nitroso/acetileno, utilizada para elementos como Al y V, que forman compuestos energéticamente estables en la llama aire/acetileno (Thermo, 2004).

La amplia versatilidad de la EAA está dada por los más de 60 elementos determinables, los cuales incluyen todos los que interesan en los estudios de contaminación ambiental por metales y que podrán determinarse en cualquier tipo de muestra, siempre que ésta reciba el tratamiento adecuado, el cual dependerá de su estado físico, las concentraciones absolutas y relativas de los analitos y las posibles interferencias debidas a la matriz o introducidas en el tratamiento (Thermo, 2004).

3.8. Tratamiento de la muestra

3.8.1. Secado

Lo más recomendado es la liofilización pero cuando ésta no es factible, la mayoría de los autores lo hacen a 100-110 °C en estufa (Aminot & Chaussepied, 1983), excepto que quiera determinarse Hg, donde la temperatura de secado no debe sobrepasar los 60 °C para evitar pérdidas de dicho elemento por volatilización.

3.8.2. Tamizaje

La concentración de metales pesados depende de la composición granulométrica del sedimento y en general se manifiesta inversamente proporcional al tamaño de partícula. La fracción < 63 µm, es la más comúnmente empleada y recomendada, ya que elimina la arena dejando las fracciones más finas de cieno y arcilla (Salomons & Forstner, 1984). Los metales pesados se encuentran principalmente en las partículas de cieno/arcilla y es esta fracción la que más se asemeja a la materia en suspensión que es la vía más importante de transporte de sedimentos.

3.8.3. Digestión

Para sedimentos, los numerosos métodos de digestión reportados pueden clasificarse en tres o cuatro grandes grupos, según la fortaleza del ataque (González, 1997):

- Total: descompone totalmente la muestra y libera todo el metal presente, incluida la fracción enlazada en los retículos cristalinos de los diferentes minerales constituyentes del sedimento y que tiene poca significación ambiental. Implica el uso de HF, generalmente combinado con otros ácidos. Posee un amplio uso pero es también objetada por los riesgos que puede ocasionar a la salud, las dificultades operacionales y la necesidad de emplear material no convencional.
- Fuerte: alternativa muy empleada mediante el uso de HNO₃, HCl, HClO₄, y H₂SO₄, solos o en diferentes combinaciones de proporción, concentración y condiciones de digestión (tiempo, temperatura, reflujo, sistema abierto o cerrado, incineración previa de la muestra). Esta digestión debe liberar toda aquella fracción de los metales que no forme parte del retículo cristalino y que es más importante según el criterio ambiental; la mezcla HNO₃/HCl es la más empleada.
- Moderada y Débil: no existe clara distinción ni criterio uniforme, excepto en que no se ataca el retículo cristalino y sólo son liberados los metales relacionados con algunas fracciones del sedimento operacionalmente definidas como intercambiable, carbonatada, reducible u orgánica. Para determinar la fracción “biodisponible” (la más importante por su posibilidad de afectar a la biota), los reactivos más empleados son HCl y HAc diluidos.

4. METODOLOGÍA

4.1. Descripción del área de estudio y muestreo

La Bahía de Cartagena está localizada en la parte central del Caribe colombiano, entre latitud $10^{\circ} 26' - 10^{\circ} 16' N$ y longitud $75^{\circ} 30' - 75^{\circ} 36'$. Esta bahía tiene un área de 82 km^2 y una profundidad promedio de 16 m.

El Emisario Submarino tiene una longitud de 800 metros y va desde la isla de Manzanillo hasta el difusor que está localizado a 22 m de profundidad (Cimab, 2010; Tasic et al., 2017; Tuchkovenko & Lonin, 2003).

Para este proyecto se analizó muestras de sedimentos que fueron tomadas en los años 1998, 2005, 2007 y 2010 en los mismos puntos de muestreo referenciados por GPS y ubicados alrededor del Emisario Submarino de Manzanillo (ver figura 1).

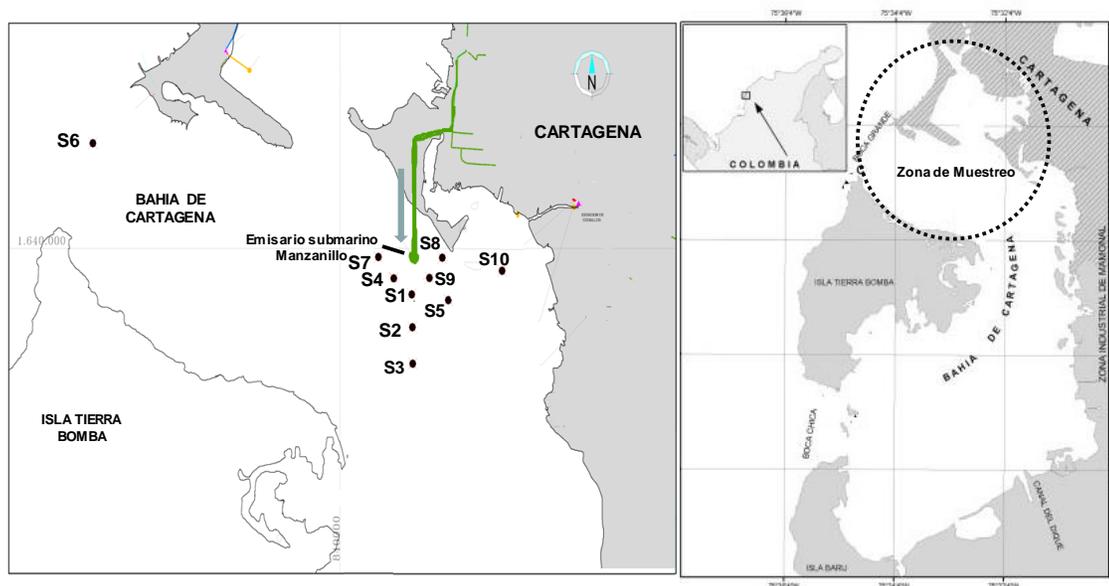


Figura 1. Estaciones de muestreo de sedimentos en la Bahía de Cartagena, Colombia. Imagen derecha tomado de Díaz y Gómez, (2003).

Las muestras del año 1998 fueron tomadas por la empresa Aguas de Cartagena, las de los años 2005, 2007 y 2010 por la empresa San Juan y asociados, en todos los casos se utilizó una draga Ekman para la toma de las muestras. Después de la recolección, las muestras fueron llevadas al laboratorio en bolsas plásticas y congeladas hasta su tratamiento previo a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Bakan & Özkoç, 2007; Salas et al., 2017). El análisis de las muestras de los años 1998, 2005 y 2007 se realizó en el año 2007, mientras que las del año 2010 fueron analizadas el mismo año. Con el análisis de estas muestras fue posible conocer la evolución temporal de la concentración de los metales pesados en el área de estudio.

4.2. Tratamiento de las muestras previo a la digestión

Las muestras del 2010 fueron liofilizadas, las de los años restantes se descongelaron a temperatura ambiente, se colocaron en cápsulas de porcelana y fueron secadas a aproximadamente $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un horno durante aproximadamente 3 días (EPA, 2001). Posteriormente, cada muestra se disgregó en un mortero de ágata y para el análisis se utilizó la fracción $< 55\text{ }\mu\text{m}$ obtenida empleando un tamiz de plástico para evitar posible contaminación con metales.

4.3. Digestión

Se realizaron dos tipos de digestión a las muestras de sedimentos.

4.3.1. Digestión suave con HCl

Se aplicó la metodología de Chester y Voutsinou (1981) mediante la cual se pesó dos gramos de sedimento en un erlenmeyer, se adicionó 30 mL de HCl (marca Panreac) 0.5 N, se cubrió el erlenmeyer con un vidrio de reloj y se dejó en reposo por 24 horas. Posteriormente, se filtró por gravedad y se aforó en volumétrico de 50 mL con HCl 0.5 N. Esta digestión sólo libera los metales relacionados con algunas fracciones del sedimento operacionalmente definidas como intercambiable, carbonatada, reducible u orgánica.

4.3.2. Digestión fuerte con HNO₃.

Se aplicó el método EPA 3050B (Edgell, 1989) sin realizar adición de peróxido de hidrógeno. Se pesó un gramo de sedimento en un vaso de precipitado de volumen apropiado, se adicionó 10 mL de HNO₃ (marca Panreac) 1:1, se mezcló y se cubrió el beaker con un vidrio de reloj. Posteriormente, la muestra fue llevada a una placa calefactora a 95°C ± 5 °C y se dejó en reflujo por 15 minutos. Se enfrió la muestra a temperatura ambiente, se adicionó 5 mL de HNO₃ concentrado y se colocó en reflujo por 30 minutos a 95°C ± 5 °C. Se repitió esta etapa hasta persistencia de humos negros y se evaporó la muestra a 95°C ±5 °C, hasta aproximadamente 5 mL evitando ebullición. Posteriormente se filtró por gravedad y se aforó en volumétrico de 100 mL con agua tipo 1. Esta digestión debe liberar toda aquella fracción de los metales que no forme parte del retículo cristalino y que es más importante según el criterio ambiental.

4.4. Análisis de las muestras

Las concentraciones de los metales fueron determinadas en un espectrofotómetro de absorción atómica SOLAAR M5 (Thermo Scientific) utilizando llamas de aire/acetileno (Fe, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn) y óxido nitroso/acetileno (Cr y Al). Las curvas de calibración de estándar externo fueron preparadas a partir de patrones primarios de 1000 ± 2 mg/L de la marca Panreac; los estándares de las curvas para cada elemento se prepararon con base en los rangos de trabajo descritos en el manual del equipo de absorción atómica (Thermo, 2004) y de acuerdo a la concentración esperada para cada muestra (Tabla 1).

Tabla 1. Concentración de patrones (mg/L), y longitud de onda utilizada (λ) para cada elemento.

Patrones	λ (nm)	1	2	3	4	5
Cd	228.8	0.1	0.8	1.5	2.2	
Cr	357.9	0.05	0.2	0.5	0.8	1.2
Cu	324.8	0.1	0.4	0.8	1.2	
Mn	279.5	0.5	1.0	2.5	5	8
Ni	232.0	0.1	0.8	1.6	2.4	
Pb	217.0	0.1	0.8	1.5	2.2	
Zn	213.9	0.1	0.4	0.8	1.2	

Los espacios en blanco en la columna 5, corresponden a elementos para los cuales fueron utilizados cuatro estándares en la curva de calibración.

4.5. Determinación de materia orgánica

El contenido de materia orgánica en sedimentos se cuantificó mediante pérdida de peso por ignición (Páez *et al.*, 1982). Para este análisis se pesó en crisoles de porcelana (previamente lavados, secados y pesados) 1 g de cada muestra seca con una aproximación de 0,1 mg, y se colocó en una mufla a 550 °C durante 3 horas. La temperatura de la mufla se incrementó 30°C por minuto para que el cambio de temperatura no fuese brusco y así evitar pérdidas de la muestra por salpicaduras. Finalmente se pesaron los crisoles con la muestra calcinada. El porcentaje de materia orgánica se determinó con base en el material volatilizado del sedimento.

4.6. Tratamiento estadístico de los datos

Para la determinación del límite de detección y cuantificación fueron analizados 20 blancos. El límite de detección determinado corresponde al promedio de la señal del blanco más tres veces la desviación estándar de la señal de los mismos. El límite de cuantificación determinado corresponde al promedio de la señal del blanco más diez veces la desviación estándar de los mismos (Skoog, Holler, & Timothy, 2001).

Para evaluar la repetibilidad se analizó una muestra por triplicado, bajo las mismas condiciones de análisis, en cada lote de muestras digeridas. La precisión intermedia fue evaluada analizando una misma muestra en días diferentes. Para el análisis de metales en sedimentos por Espectroscopía de Absorción Atómica se considera como aceptable, tanto para repetibilidad como para precisión intermedia, un coeficiente variación inferior al 5 % (Edgell, 1989).

La exactitud fue evaluada en términos de error absoluto y error relativo, analizando muestras de sedimentos certificados de “Analytical Reference Material TH-2 (National Water Research Institute)”, sedimentos del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios

Ambientales (IDEAM) y por medio de porcentajes de recuperación de estándar añadido (Chester & Voutsinou, 1981; Edgell, 1989; Skoog, Holler, & Timothy, 2001).

Para procesar los resultados, se aplicó diferentes métodos estadísticos de análisis uni y multivariados: correlación lineal, de clasificación jerárquica y de componentes principales. Esto permitió establecer posibles asociaciones entre variables (en este caso, los metales) y las características de las estaciones de muestreo (González *et al.*, 1993; Facchinelli *et al.*, 2001; Balbín & Pérez, 2011). Para los análisis de Varianza se utilizó el programa Statgraphics Centurion XVII – X64, mientras que para el Análisis de Componentes Principales y Análisis Clúster se utilizó el programa Past 3.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Límite de cuantificación (LC)

El límite de detección del método (LDM) y límite cuantificación del método (LCM) para cada metal fue calculado con base en la desviación estándar para los blancos de las digestiones empleadas según las ecuaciones 1 y 2:

$$LDM = \text{Concentración del blanco} + 3 \text{ Desv. estandar del blanco} \quad (1)$$

$$LCM = \text{Concentración del blanco} + 10 \text{ Desv. estandar del blanco} \quad (2)$$

Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Límite de Detección y Cuantificación en sedimentos

Metal	LDM (mg/kg)	LCM (mg/kg)
Cd	0.33	1.1
Cu	0.66	2.2
Cr	1.53	5.1
Fe	0.87	2.9
Pb	1.47	4.9
Mn	0.69	2.3
Ni	0.90	3.0
Zn	0.63	2.1

5.2. Precisión y exactitud

Con el objetivo de conocer la repetibilidad, se analizaron por triplicado, y por duplicado, muestras de sedimentos certificadas para las estaciones que se relacionan en la Tabla 3, las cuales fueron seleccionadas de acuerdo a la disponibilidad de cada muestra.

Tabla 3. Coeficientes de variación para metales en sedimentos de las estaciones de muestreo.

Elemento	Estación	Coeficiente de variación en %. Digestión fuerte	Coeficiente de variación en %. Digestión Suave.
Cd	S7 (2007)	0.3	2.2
	TH2 (2009)	1.9	
	S10 (2010)	9.7	0.3
Cr	S6 (2007)	4.9	1.2
	S IDEAM (2009)	4.6	
	S10 (2010)	2.7	
Cu	S6 (2007)	2.1	3.6
	S7 (2007)	1.1	0.9
	TH-2 (2010)	6.5	1.3
	BS10 (2010)	0.4	0.5
Fe	TH-2 (2010)	7.1	0.6
	S10-1 (2010)	3.6	0.7
Mn	S6 (2007)	3.1	4.0
	S7 (2007)	6.4	
	TH-2 (2010)	4.3	0.2
	S10 (2010)	0.2	0.3
Ni	S6 (2007)	3.0	5.0
	S7 (2007)	1.7	
	TH-2 (2010)	2.8	1.9
	S10 (2010)	0	0.3
Pb	S6 (2007)	1.2	3.8
	S7 (2007)	1.6	0.9
	TH-2 (2010)	1.4	0.5
	S10 (2010)	1.6	0.2
Zn	S6 (2007)	3.4	2.5
	S7 (2007)	1.5	
	TH-2-1 (2010)	4.7	1.6
	S10 (2010)	0.2	0.3

S: Estación de muestreo; S IDEAM: muestra certificada de sedimento del IDEAM; TH-2: Muestra de sedimento certificada de National Water Research Institute. Los espacios en blanco corresponden a estaciones para las cuales no se realizó replicas.

Para todos los metales analizados, tanto por digestión fuerte y suave, los coeficientes de variación fueron inferiores a 10%, lo cual muestra que las metodologías utilizadas fueron reproducibles y que no hubo pérdida del analito durante el procedimiento (Chester & Voutsinou, 1981).

Los resultados para la evaluación de la exactitud se relacionan en las tablas 4 y 5.

Para las muestras de sedimentos certificadas de IDEAM, analizadas al mismo tiempo que las muestras de la bahía, se obtuvo valores con un Z Score entre -3.0 y 3.0 para todos los elementos, lo cual se encuentra dentro de la tolerancia establecida por este organismo de acreditación (IDEAM, 2017). El Z Score, es uno de los parámetros de evaluación utilizados por el IDEAM para laboratorios acreditados (IDEAM, 2017). Los valores obtenidos siguieron una buena exactitud para las metodologías utilizadas tanto para digestión suave como para digestión fuerte (Tabla 4).

Tabla 4. Resultados obtenidos para muestras de sedimentos certificadas.

Sedimento	Elemento	Valor de referencia (ug/kg)	Valor obtenido (ug/kg)	Z Score
Certificado				
	T-H2		4.53	-2.98
	Cd	5.22 ± 0.23	4.86	-1.56
	Cr	14.30 ± 4.70	26.06	2.50
	Cu	16.10 ± 1.90	13.66	-1.28
	Fe	17100 ± 2320	17702.4	0.26
IDEAM 09	Mn	183.0 ± 14.6	165.7	-1.18
	Ni	17.50 ± 1.68	17.53	0.02
	Pb	15.0 ± 1.74	12.10	-1.67
	Zn	69.9 ± 9.11	68.97	-0.10

Para la determinación del % de recuperación, se adicionó un volumen de estándar de concentración conocida de cada metal, a cada muestra de sedimento seleccionada, para que al final de la digestión se obtuviera la concentración esperada señalada en la tabla 5. El cálculo fue realizado de acuerdo a la ecuación 3

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{C_t}{C_r} * 100 \quad (3)$$

$$C_t = \frac{W_m * C_m + V * C_p}{W_m} \quad (4)$$

C_t = Concentración esperada (mg/kg) para la muestra adicionada

C_r = Concentración real de la muestra adicionada (mg/kg)

W_m = Peso en gramos de la muestra adicionada
 C_m = Concentración de la muestra sin adición (mg/kg)
 V = Volumen final de aforo para la muestra adicionada (mL)
 C_p = Concentración esperada para el patrón (mg/L) en la solución final.

Tabla 5. Porcentaje de recuperación para sedimentos analizados.

Elemento	Fecha de análisis.	Muestra.	Conc. Del patrón (mg/L)	Conc. Esperada (mg/kg)	Conc. Encontrada (mg/kg).	% de recuperación.
Cd	27-11-07	S6	0.4	32.690	29.800	91.1
			0.8	55.882	50.800	91.0
	04-10-07	R	0.4	26.851	26.700	99.3
			0.8	43.662	43.1	98.8
			18-01-10	S. IDEAM 09	0.4	35.79
	S.IDEAM 08	0.4	32.97	32.40	98.3	
Cr	25-01-10	S.IDEAM09	0.4	65.61	69.41	106
		S.IDEAM08	0.4	103.25	106.34	103
Cu	28-11-07	S6	0.5	54.45	49.2	90.4
			1.0	83.44	74.4	89.2
Fe	28-01-10	S.IDEAM 09	0.4	19513.53	19740.73	101
		S. IDEAM 08	0.4	37672.24	37760.98	100
Mn	29-11-07	S6	0.4	257.19	242.43	94.3
			0.8	280.39	256.97	91.7
	11-10-07	R	0.4	426.56	422.42	99.0
Ni	27-11-07	S6	0.7	75.134	68.775	91.5
			1.4	115.72	103.67	89.6
	16-10-07	R	0.7	75.67	73.46	97.8
			1.4	105.09	100.80	95.9
			18-01-10	S. IDEAM 09	0.7	80.39
	S. IDEAM08	0.7	86.42	82.25	95.2	
Pb	28-11-07	S6	0.9	78.62	73.90	94.0
			1.8	130.80	120.7	92.2
	04-10-07	R	0.9	69.43	65.20	93.9
			1.8	107.26	98.30	91.6
Zn	28-11-07	S6	0.4	119.87	118.00	98.5
			0.8	143.07	129.9	90.8
	10-10-07	R	0.4	152.97	149.20	97.5

S. IDEAM: sedimento certificado por IDEAM de los años 2008 y 2009 respectivamente.

De igual manera los resultados para los experimentos de añadido recobrado arrojaron porcentajes de recuperación entre 90 y 110 % lo cual demuestra que prácticamente todo el analito es recuperado durante el procedimiento de digestión (Chester & Voutsinou, 1981; Mckown et al., 978).

5.3. Concentración de los metales pesados en el área de estudio.

5.3.1. Cadmio

El promedio encontrado para la concentración de Cadmio durante los años 1998, 2005, 2007 y 2010 utilizando la digestión fuerte en las estaciones de estudio fue de 1,0 mg/kg (Tabla 6).

Tabla 6. Promedio y rango para metales en la zona de descarga y en estación de referencia S6.

Metal	X (mg/kg) en Zona de descarga.	S	CV %	X (mg/kg) en S6
Cd	1,0 (0,35 – 1,59)	0,32	32,8	0,18 (<0,5 – 0,18)
Cr	63,0 (45,2 – 82,3)	12,1	19,2	27,8 (23,0 – 31,8)
Cu	45,1 (30,8 – 62,5)	6,6	14,6	14,1 (7,0 – 25,0)
Fe (%)	3,30 (2,91 – 3,60)	0,4	13,0	2,23
Mn	394,6 (180,0 – 734,8)	147,0	37,2	254,1 (217,2 – 399,8)
Ni	32,1 (18,5 – 38,1)	4,6	14,5	20,1 (13,9 – 29,0)
Pb	19,3 (11,9 – 32,6)	3,8	19,8	5,8 (3,8 – 9,4)
Zn	181,1 (126,3 – 249,8)	25,1	13,9	90,0 (80,9 – 126,3)

X = promedio. Entre paréntesis se muestran los valores mínimos y máximos para cada metal en la zona de estudio.

Se encontró un valor mínimo <0,5 mg/kg en las estaciones S3 y S6 (estación de referencia) durante el año 2007, y un valor máximo de 1,59 mg/kg el cual corresponde a la estación S1 durante el año 2005 (Tabla 7). Las estaciones que presentaron los promedios más bajos fueron las estaciones que se encuentran más alejadas del punto de vertimiento, mientras que en las estaciones restantes ubicadas alrededor del punto de descarga, mostraron valores promedios más altos.

Al realizar un análisis Anova para más de dos grupos de datos, no se encontró diferencia estadísticamente significativa entre los cuatro años de estudio con un nivel del 5 % de significancia, de igual manera, no se observa un patrón claro que pudiera indicar un incremento de la concentración del metal desde el año 1998 hasta el 2010 como consecuencia de las descargas del Emisario Submarino (Apéndices A y B). Esto se debe a que los vertimientos residuales presentan en su mayoría materia orgánica y la contaminación por cadmio generalmente está relacionada con otro tipo de compuestos, por ejemplo, en sales como el *Estearato de cadmio* que se utiliza como estabilizador térmico en los plásticos de PVC. El *Sulfuro de Cadmio* y el *Sulfoseleniuro de cadmio* se utilizan como pigmentos amarillo y rojo en plásticos y tintes (Norbberg, 2011).

Tabla 7. Concentración de Cd (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.

Estación	Años de estudio				X (mg/Kg)	S	CV %
	1998	2005	2007	2010			
1		1,59	1,21	0,88	1,23	0,35	28,80
2	1,06		0,82	0,69	0,86	0,19	21,80
3	0,69	0,75	< LC	0,48	0,64	0,14	21,93
4	1,19		1,40	0,93	1,17	0,24	20,24
5			1,36	1,00	1,18	0,25	21,28
6	0,18	0,04	<LC	0,02	0,08	0,09	104,61
7		1,41	0,88	1,14	1,14	0,27	23,22
8	0,63	0,35	0,46	1,04	0,62	0,30	48,46
9	1,48	1,18	1,42	1,21	1,32	0,15	11,25
10	0,72		1,10	1,12	0,98	0,23	23,36

LC: Límite de cuantificación. Los espacios en blanco corresponden a muestras no analizadas.

Los niveles de Cadmio son más altos en todas las estaciones ubicadas en la zona de descarga del Emisario que en la estación de referencia S6. Esto se debe a que la estación S6 está muy alejada de la zona de descarga del emisario, por lo tanto en ésta la influencia del Emisario en la concentración del metal es casi nula.

5.3.2. Cobre

El valor promedio encontrado para la concentración de Cu en la zona de estudio durante los años 1998, 2005, 2007 y 2010 utilizando digestión fuerte fue de 45.1 mg/kg (Tabla 6). La concentración más alta fue de 62.5 mg/kg correspondiente a la estación 9 en el año 1998 (Tabla 8), la estación 9 es una de las que se encuentra más cercana al punto de descarga del emisario.

El promedio de la estación de referencia fue de 14.1 mg/kg (Tabla 5). Como era de esperar, en todos los casos la concentración máxima para el metal en las estaciones del área de estudio, fue superior a la concentración de la estación de referencia, ya que ésta se encuentra menos afectada por el emisario, y por lo tanto presenta menor cantidad de materia orgánica. Estos resultados están de acuerdo con el criterio de varios autores (Salomons & Forstner, 1984; Tansel & Rafiuddin, 2016; Salas *et al.*, 2017;), quienes establecen que la concentración de algunos metales pesados es función del tamaño del grano y del contenido de materia orgánica, por lo tanto, una de las causas de la diferencia entre los niveles de concentración de algunos metales en la estación de referencia y las demás estaciones, puede ser el Emisario Submarino. Otras posibles causas pueden ser la navegabilidad en la zona y la sedimentación introducida por el Canal del Dique.

Tabla 8. Concentración de Cu (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.

Estación	Años de estudio				X (mg/Kg)	S	CV %
	1998	2005	2007	2010			
1		62,49	45,07	44,97	50,8	10,1	19,8
2	43,03		38,35	45,06	42,1	3,4	8,2
3	42,35	46,17	45,83	42,95	44,3	2,0	4,4
4	45,92		43,21	44,65	44,6	1,4	3,0
5			42,70	48,04	45,4	3,8	8,3
6	25,00	7,00	14,00	11,00	14,3	7,7	54,2
7		52,85	44,07	46,86	47,9	4,5	9,4
8	38,91	34,12	30,79	50,80	38,7	8,8	22,7
9	62,51	47,96	40,44	49,18	50,0	9,2	18,3
10	42,12		43,78	42,95	42,9	0,8	1,9

Los espacios en blanco corresponden a muestras no analizadas.

5.3.3. Manganeso

El promedio para manganeso en la zona de estudio utilizando la digestión fuerte fue de 394.6 mg/kg (Tabla 6). El máximo valor encontrado fue de 734.8 mg/kg y corresponde a la estación S10 en el año 1998 (Tabla 9). El promedio en la estación de referencia fue de 254.1 mg/kg, un valor más bajo incluso que el mínimo encontrado en todo el conjunto de datos el cual fue de 261.6 mg/kg (Tabla 9). Esto corrobora, al igual que para el resto de los metales, la influencia de la actividad humana en el incremento en la concentración de algunos metales.

Tabla 9. Concentración de Mn (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.

Estación	Años de estudio				X (mg/Kg)	S	CV %
	1998	2005	2007	2010			
1		238,555	375,899	418,526	344,326	94,048	27,314
2	554,657		474,047	563,936	530,880	49,437	9,312
3	551,371	180,069	471,366	538,652	435,364	173,779	39,916
4	601,041		412,163	446,215	486,473	100,669	20,694
5			326,216	302,529	314,373	16,750	5,328
6	399,89	174,986	224,504	217,204	254,146	99,584	39,184
7		195,206	337,365	354,751	295,774	87,527	29,593
8	679,098		269,733	311,158	342,440	240,651	70,276
9	233,609	298,445	261,588	330,874	281,129	42,483	15,111
10	734,842		277,477	310,252	440,857	255,125	57,870

Los espacios en blanco corresponden a muestras no analizadas.

Para Mn se encontró diferencias significativas, con nivel de significancia de 5 %, entre las medias de las concentraciones para los cuatro años del estudio (Apéndice D). Utilizando el mismo criterio estadístico, no se encontró diferencia significativa para la concentración del metal en las nueve estaciones analizadas, por lo tanto, aunque ha existido variación entre los diferentes años, la concentración del metal se ha mantenido homogénea en la zona de influencia, y las variaciones en el tiempo se han dado en las mismas proporciones para todas las estaciones.

El comportamiento observado para este metal puede estar relacionado con la abundancia del Manganeso en la corteza terrestre y por consiguiente en los sustratos como los sedimentos estudiados, así mismo, los vertidos realizados por el Emisario submarino durante muchos años, son ricos en materia orgánica, esta materia posee considerables cantidades de algunos metales, entre ellos el Mn.

5.3.4. Níquel

El valor promedio de Níquel encontrado en la zona de influencia del Emisario Submarino fue de 32.1 mg/kg (Tabla 6). La concentración más alta fue 38.1 mg/kg mientras que el promedio en la estación de referencia fue 20.1 mg/kg (Tablas 6 y 10).

Al igual que en el Mn, para Ni se encontró diferencias significativas entre los cuatro años del estudio con *valor -P* de 0.0013 (Apéndice E). Para las estaciones de muestreo no se encontró diferencias significativas, por lo tanto, la concentración del elemento es homogénea en el área de las descargas.

Tabla 10. Concentración de Ni (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.

Estación	Años de estudio				X (mg/Kg)	S	CV %
	1998	2005	2007	2010			
1		34,10	31,41	34,29	33,27	1,61	4,85
2	33,13		29,39	38,14	33,55	4,39	13,09
3	35,06	35,83	31,66	35,56	34,53	1,94	5,61
4	35,39		30,23	34,32	33,31	2,72	8,17
5			27,95	33,26	30,60	3,76	12,28
6	29,01	13,95	17,93	19,59	20,12	6,38	31,71
7		32,72	29,86	34,84	32,47	2,50	7,71
8	34,73	18,472	19,303	34,90	26,85	9,20	34,27
9	33,99	30,07	25,69	35,22	31,24	4,30	13,77
10	35,74		28,44	35,96	33,38	4,28	12,82

Los espacios en blanco corresponden a muestras no analizadas.

5.3.5. Plomo

El promedio encontrado para la concentración de Plomo en el área de descarga fue de 19.3 mg/kg (Tabla 6). El rango de concentración encontrado se encuentra comprendido entre 12.0 y 32.6 mg/kg. Para la estación de referencia se encontró un promedio de 5.8 mg/kg (Tabla 11).

Al comparar los valores para la concentración de Pb entre los años de este estudio no se encontró diferencia significativa con un *valor-P* mayor que 0.05 (Apéndices A y F). De igual manera, al comparar la concentración del metal entre las diferentes estaciones, no se encontró diferencia estadísticamente significativa con un nivel de significancia de 5 % (Apéndice A).

Tabla 11. Concentración de Pb (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.

Estación	Años de estudio				X (mg/Kg)	S	CV %
	1998	2005	2007	2010			
1		28,28	20,286	17,141	21,902	5,743	26,219
2	18,787		16,393	16,559	17,246	1,337	7,753
3	16,887	18,418	17,206	16,859	17,342	0,734	4,233
4	20,108		18,750	18,411	19,090	0,898	4,705
5			19,440	19,930	19,685	0,347	1,761
6	9,430	3,831	5,068	4,897	5,806	2,477	42,659
7		22,673	21,218	20,426	21,439	1,140	5,317
8	16,482	11,988	14,494	20,692	15,914	3,678	23,110
9	32,572	18,639	18,915	21,323	22,862	6,585	28,801
10	17,586		19,189	20,914	19,230	1,664	8,655
Promedio	18,84	17,30	17,10	17,71	17,74	0,78	4,37

Límite de cuantificación. Los espacios en blanco corresponden a muestras no analizadas.

5.3.6. Zinc

En la Tabla 12 se muestran los valores encontrados para Zinc en los años 1998, 2005, 2007 y 2010, para las 10 estaciones de muestreo analizadas. El valor más alto corresponde a la

estación S1 y fue de 249.8 mg/kg. La concentración en la estación de referencia fue 90.0 mg/kg. El promedio de la concentración de Zn en el área de influencia fue de 181.1 mg/kg (Tabla 6).

Al igual que para el Pb, no se encontró diferencias estadísticamente significativa para las concentraciones de Zn entre los años. De igual manera se encontró que la concentración en el área de influencia es homogénea ya que no se evidenció diferencias significativas entre las diferentes estaciones del área (Apéndices A y G).

Tabla 12. Concentración de Zn (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.

Estación	Años de estudio				X (mg/Kg)	S	CV %
	1998	2005	2007	2010			
1		249,83	192,60	174,97	205,80	39,14	19,02
2	172,57		161,99	163,99	166,18	5,62	3,38
3	164,28	176,46	166,90	158,43	166,52	7,52	4,51
4	187,48		183,06	177,48	182,67	5,01	2,74
5			185,66	187,38	186,52	1,22	0,66
6	126,31	65,47	87,19	80,89	89,96	25,89	28,78
7		217,83	181,92	188,51	196,09	19,12	9,75
8	161,98	126,27	133,73	197,44	154,85	32,29	20,85
9	233,93	185,34	174,51	198,73	198,13	25,84	13,04
10	169,31		181,75	198,50	183,19	14,65	8,00

Los espacios en blanco corresponden a muestras no analizadas.

5.3.7. Cromo e Hierro

Los promedios encontrados para las concentraciones de Cromo y Hierro fueron 63.0 mg/kg y 3.3 % respectivamente (Tabla 6). El valor más alto para Cr fue de 82.3 mg/kg mientras que para Fe fue de 3.6 %. Los valores para la estación de referencia S6 fueron de 27.8 mg/kg para Cromo y 2.2 % para Fe (Tablas 13 y 14).

Tabla 13. Concentración de Cr (mg/kg) en la zona de descarga del Emisario submarino.

Estación	Años de estudio		X (mg/Kg)	S	CV %
	2007	2010			
1	55,475	66,425	60,950	7,743	12,704
2	50,690	71,844	61,267	14,959	24,415
3	62,183	65,684	63,933	2,475	3,872
4	53,604	66,050	59,827	8,800	14,710
5	53,701	75,298	64,500	15,271	23,677
6	23,740	31,804	27,772	5,702	20,532
7	51,641	69,637	60,639	12,725	20,984
8	45,223	81,737	63,480	25,819	40,674
9	48,839	82,340	65,590	23,689	36,117
10	52,983	81,342	67,162	20,053	29,858

Los espacios en blanco corresponden a muestras no analizadas.

A pesar de que el Cromo fue analizado solo en los años 2007 y 2010, se encontró diferencia estadística significativa para la concentración en estos años (Apéndice A). Para las estaciones de muestreo alrededor del Emisario, no se encontró diferencia significativa.

El Hierro solo fue analizado en el año 2010. El coeficiente de variación de 7.86 % sugiere que no existió variación para la concentración del metal en el área de estudio.

Tabla 14. Concentración de Hierro en la zona de descarga del Emisario submarino.

Elemento	Estación	2010
Fe mg/kg	1	3,35
	2	3,60
	3	3,58
	4	3,49
	5	2,93
	7	2,91
	8	3,29
	9	3,14
	10	3,42
	X (mg/Kg)	
S		0,26
CV %		7,86

5.3.8. Determinación del porcentaje de materia orgánica (MO)

Los valores obtenidos para el porcentaje de materia orgánica de los sedimentos analizados en este estudio son mostrados en la tabla 15.

El promedio de las estaciones ubicadas alrededor del emisario fue de 17.3% con un máximo de 18.7 % y un mínimo de 4.8 %, mientras que el valor promedio en la estación de referencia fue de 5.2 %.

Los porcentajes de MO obtenidos para las estaciones de estudio representan una fracción importante del sedimento, teniendo en cuenta que esta juega un papel fundamental en la movilización de metales en los sedimentos, de igual manera, es fundamental en la solubilización de metales pesados en lodos de aguas residuales (Egorova & Ananikov, 2017; Fernandez et al., 2007; Restrepo et al., 2013; Tack & Verloo, 1995;). Los sedimentos de la Bahía de Cartagena están dominados por material finogranular (limos y arcillas) (Restrepo et al., 2013), estas fracciones son características de zonas de baja energía con altos contenidos orgánicos. Según informe preliminar sobre contaminación de fuentes industriales a la Bahía de Cartagena emitido por la Corporación del Canal del Dique (CARDIQUE) en el año 1996, el flujo de aguas domesticas que ingresaba a la Bahía de Cartagena era de 60525 m³ por día, mientras que las aguas industriales tenían un flujo de 1364112 m³ por día (CARDIQUE, 1996). El valor máximo de MO para éste estudio estuvo por encima de los encontrados por Meramo et al. (2018) y comparable a los encontrados por Bakam y Özkoç (2007) en la costa del Mar Negro en Turquía.

Tabla 15. Porcentaje de materia orgánica en la zona de descarga del emisario submarino.

Estación	1998	2005	2007	2010	Promedio	Desviación estándar	%CV
S1	15,3	15,3	16,7	16,12	15,8	0,72	4,5
S2	NA		17,8	18,2	18,0	0,29	1,6
S3	16,8	18,2	16,8	17,5	17,3	0,68	3,9
S4	16,0		17,8	16,9	16,9	0,91	5,4
S5			17,9	18,2	18,0	0,21	1,2
S6	4,8	5,0	5,9	5,1	5,2	0,49	9,4
S7	16,3	17,3	18,0	18,6	17,6	0,99	5,7
S8	15,4	16,0	16,9	17,4	16,4	0,90	5,5
S9	16,9	16,7	18,7	18,1	17,6	0,95	5,4
S10	17,1		17,6	18,4	17,7	0,66	3,7

Los espacios en blanco corresponden a muestras no analizadas.

Los valores de MO este trabajo están influenciados en gran medida por actividad del tipo antropogénica como las descargas de aguas residuales de la población cartagenera y las descargas de aguas y sedimentos del Canal del Dique (Tosic et al., 2017).

5.4. Evaluación del Área de estudio

El departamento de Conservación Ambiental de New York (New York State Department of Environmental Conservation, 1999; Amiard *et al.*, 2007) basado en los criterios de Long y Morgan (1990) y Persaud *et al.*, (1992) desarrollaron la Guía Técnica para la Evaluación de Sedimentos Contaminados, en la cual establecieron concentraciones de algunos metales en sedimentos, que permiten determinar el nivel de contaminación de acuerdo a la tolerancia presentada en la mayoría de organismos Bentónicos (Tabla 16).

Si la concentración total del metal en un sedimento es más baja que el Nivel del Efecto más Bajo mostrado en la tabla 16, el efecto del metal en el sedimento es aceptable. Si la concentración es mayor que el Nivel del Efecto más Bajo pero menor que la concentración del Nivel del Efecto Severo, se considera que la contaminación en el sedimento tiene impactos moderados en la vida Bentónica. Si la concentración es mayor que el Nivel de Efecto Severo, el sedimento está contaminado y se prevé un daño significativo a la vida acuática bentónica.

Tabla 16. Criterio de contaminación para metales en sedimentos: Technical Guidance for Screening Contaminated sediments. n.d.)

Metal	Nivel del Efecto más Bajo (ug/g)	Nivel del Efecto Severo (ug/g)
Cadmio	0.6 (P)	9.0 (L)
Cromo	26.0 (P)	110.0 (P)
Cobre	16.0 (P)	110.0 (P)
Hierro (%)	2.0 % (P)	4.0 % (P)
Plomo	31.0 (P)	110.0 (L)
Manganeso	460.0 (P)	1100.0 (L)
Níquel	16.0 (P)	50.0 (L)
Zinc	120.0 (P/L)	270.0 (L)

“L” criterio tomado de Long y Morgan (1990); “P” criterio tomado de Persaud et al, (1992). Tomado de “New York State Department of Environmental Conservation Division of Fish, Wildlife and Marine Resources. Technical Guidance for Screening Contaminated Sediments 1999,”

Los valores obtenidos en la zona de descarga del emisario para todos metales analizados en este trabajo (Tabla 6), son mayores al Nivel del Efecto más Bajo pero menores que el Nivel del Efecto Severo (Tabla 16). Por lo tanto se puede decir que la contaminación por metales en los sedimentos del área estudiada es moderada, y los efectos que se espera en organismos bentónicos no son severos.

En la Tabla 17 se muestran las concentraciones de los metales pesados en sedimentos de éste estudio y los reportados en la literatura reciente en algunas regiones del mar caribe, de igual manera ésta tabla muestra los resultados en una zona en la que fueron encontrados altos niveles para algunos de los metales analizados en este estudio.

Tabla 17. Concentración de metales pesados en sedimentos (mg/kg) reportados en la Bahía de Cartagena y algunas partes del mundo.

Referencia	Lugar	Cd	Cr	Cu	Fe (%)	Mn	Ni	Pb	Zn
Este trabajo	BC	1.0	63.	45.1	3.3	395	32.1	19.3	181
	BC	0.36					24.4	6.7	199
Fernández-Maestre et al. (2018).	Barú	0.28					24.6	7.0	166
	Bq	0.42					24.6	2.3	88
	CGSM	0.057					23.9	2.0	78
	SMC	0.025					23.4	1.8	76
	SM	0.028					14.2	1.2	49
Tosic et al. (2017).									
Estación B7.	BC	0.15	52.2	29.4			24.6	10.7	
Caballero-Gallardo et al. (2015).									
	SMAC	0.10	56.6	14.5			16.9	8.0	65.2
Naifar et al. (2018)	GGT	8.14	77.2	37	4.3	73	11.1	11	105
Vu et al. (2017).	HRT	4.39	53.11	432			71.2	57.2	341

BC: Bahía de Cartagena. Bq: desembocadura de Río Magdalena a Barranquilla. CGSM: Ciénaga Grande de Santa Marta. SMC: Bahía Concha. SMC: Bahía Concha. SM: Bahía Interna de Santa Marta. SMAC: Área costera de Santa Marta. GGT: Golfo de Gabes, Túnez. HRT: The Houjing River, Taiwan. Los espacios en blanco corresponden a análisis no realizados.

En general la concentración de los metales en sedimentos determinados en este estudio en la zona del emisario submarino, fueron más altos que los encontrados en otras zonas de la Bahía de Cartagena en estudios similares (Tosic et al., 2017; Fernandez-Maestre et al., 2018), sin embargo resultaron ser más bajos que los determinados en otras regiones del mundo como se observa en la tabla 17 (Naifar et al., 2018; Vu et al., 2017).

Las concentraciones Cd, Ni y Pb son más altos en este estudio que las encontradas por Fernandez-Maestre et al. (2018) mientras que la concentración de Zn es comparable. En

otro estudio, Tosic et al. (2017) encontró valores más bajos para Cd, Cr, Cu, Ni y Pb en la misma región de Colombia.

En una zona costera de la ciudad de Santa Marta, otra de las ciudades con gran actividad marítima en Colombia, Caballero-Gallardo et al. (2015), determinaron concentraciones más bajas que las de este estudio para Cd, Cr, Cu, Ni y Pb.

Los valores más altos encontrados al comparar con otros estudios en la Bahía de Cartagena, pueden ser debidos a que, en este trabajo, se analizó una zona restringida alrededor del Emisario mientras que en los otros estudios relacionados las muestras tomadas correspondieron a una red de muestreo más grande alrededor de la bahía, la cual no tuvo el mismo grado de influencia por las descargas de aguas residuales (Caballero-Gallardo et al., 2015; Fernandez-Maestre et al., 2018; Tosic et al., 2017).

Diversos estudios han evidenciado altas concentraciones de metales pesados en las zonas marítimas cercanas a las grandes ciudades industrializadas al ser comparadas con zonas más alejadas con menor influencia de actividad humana (Anbuselvan et al., 2018; Fernandez et al., 2007; Fernandez-Maestre et al., 2018; Tosic et al., 2017). Este aspecto se observa claramente en los resultados obtenidos en este estudio ya que las diferencias entre la zona impactada por el Emisario y la estación de referencia fueron notables, no solo en el contenido de metales pesados, sino también en el contenido de materia orgánica, demostrando que ha existido un enriquecimiento. Los óxidos de algunos metales como el Fe y Mn han demostrado ser de gran importancia en la movilización de metales pesados en los sedimentos y el medio acuático circundante, los metales movilizados naturalmente como Zn, Ni, Pb, Cr y Cu se asocian con fases sedimentarias del tipo carbonatada, intercambiable, oxihidróxidos de Fe/Mn y materia orgánica. (Anbuselvan et al., 2018; Flynn & Catalano, 2017). Debido a este tipo de asociaciones, los óxidos de hierro conllevan a la coprecipitación de metales pesados de la columna de agua ocasionando que se incrementen las concentraciones de los metales en el sedimento adyacente (Anbuselvan et al., 2018; Muthu Raj & Jayaprakash, 2008).

De igual manera es conocido que muchos metales pesados presentan bioacumulación alcanzando niveles crecientes a medida que se avanza en el nivel trófico de la cadena alimenticia (Figueira *et al.*, 2011; Egorova & Ananikov, 2017), estos fenómenos se han evidenciado en varios estudios realizados en la Bahía de Cartagena y en otras zonas costeras industrializadas en las cuales se han encontrado altos niveles de algunos metales pesados en peces, atribuidos a la contaminación en el cuerpo de agua relacionado (Fernandez-Maestre *et al.*, 2018; Fernandez *et al.*, 2007). Fernandez *et al.* (2018) analizaron metales pesados en peces de la región Caribe, encontrando las concentraciones más altas para Cd y Pb en la Bahía de Cartagena, y para Ni en las áreas de Santa Marta, Rio Magdalena, Bahía de Cartagena y Golfo de Morrosquillo, ciudades conocidas por su alta población y gran variedad de industrias.

Aunque la clasificación para la contaminación de los sedimentos de este trabajo no es severa, se debe tener en cuenta que ha existido un incremento en la zona estudiada, ya que los valores para la concentración de metales pesados son mayores a los encontrados en la estación de referencia, la cual presenta menor influencia antropogénica, por lo tanto es de esperar niveles más altos en organismos de orden superior como algunos peces, lo cual pudiera reflejarse en el peor de los escenarios, en afectaciones directas a la salud humana, teniendo en cuenta que algunas especies residentes en los cuerpos de agua de Cartagena son consumidos en la canasta familiar.

5.5. Comparación entre las digestiones

Como se observa en la Tabla 18, a excepción de Cd y Pb, la concentración determinada por la digestión fuerte es mayor que la determinada por la débil, lo cual es lógico al ser el primero un ataque más fuerte que debe liberar aproximadamente toda la fracción de los metales no constituyentes del retículo cristalino (González, 1989; Peña-Icart *et al.*, 2016; Tessier *et al.*, 1979).

Tabla 18. Concentración de metales en sedimentos (mg/kg, Fe en %) utilizando digestiones suave (HCl 0,5 N) y fuerte (HNO₃).

Est.	Cd		Cr		Cu		Fe		Mn		Ni		Pb		Zn	
	f	s	f	s	f	s	f	s	f	s	f	s	f	s	F	s
1	1,0	1,1	60,9	18,7	45,0	26,1	3,3	0,9	397,2	290,1	32,9	10,6	18,7	18,8	183,8	113,1
2	0,8	0,8	61,3	16,5	41,7	23,5	3,6	1,0	519,0	441,5	33,8	10,5	16,5	16,2	163,0	89,7
3	0,5	0,5	63,9	21,0	44,4	25,3	3,6	1,0	505,0	419,6	33,6	10,3	17,0	16,5	162,7	89,3
4	1,2	1,2	59,8	18,8	43,9	27,9	3,5	0,8	429,2	323,4	32,3	11,0	18,6	18,8	180,3	116,1
5	1,2	1,2	64,5	21,7	45,4	27,2	2,9	0,7	314,4	170,4	30,6	10,2	19,7	19,6	186,5	126,2
6	<0,5	<0,5	27,8	5,7	12,3	6,0	2,2	0,7	220,8	139,6	18,8	6,4	5,0	5,8	84,0	39,0
7	1,0	1,1	60,6	19,6	45,5	26,3	2,9	0,8	346,1	200,1	32,4	10,3	20,8	20,6	185,2	129,2
8	0,7	0,8	63,5	20,6	40,8	23,4	3,3	0,8	290,4	162,8	27,1	8,0	17,6	16,3	165,6	108,5
9	1,3	1,3	65,6	21,1	44,8	28,2	3,1	0,8	296,2	170,5	30,5	10,4	20,1	19,3	186,6	123,8
10	1,1	1,0	67,2	20,4	43,8	26,6	3,4	0,8	293,9	154,3	32,2	9,5	20,1	18,7	190,1	125,1

f = Digestión fuerte con (HNO₃), s = digestión suave con HCL 0,5 N. Los datos corresponden al promedio de los años 2007 y 2010.

En la Tabla 19 se observan los porcentajes liberados por la digestión con HCl respecto a la de HNO₃. Para todos los metales analizados, existe un porcentaje importante que se encuentra en forma Biodisponible, especialmente para Cd y Pb para los cuales los porcentajes cercanos a 100 % indican que prácticamente todo el metal se encuentra biodisponible y que de presentarse niveles elevados podrían generar la mayor afectación en los organismos marinos que habitan la zona delimitada para este estudio (Lopes et al, 2014; Peña-Icart et al., 2016; Qu *et al.*, 2017).

El orden decreciente para la biodisponibilidad de los metales es: Cd, Pb > Mn > Zn > Cu > Ni > Cr > Fe.

Las concentraciones determinadas por la digestión suave para Cd, Cu y Zn superaron el Nivel del Efecto más Bajo estipulado por Long y Morgan, (1990) y Persaud *et al.*, (1992). Teniendo en cuenta que la digestión con HCl extrae prácticamente toda la fracción biodisponible del metal y que el Cu y el Zn son buenos indicadores de contaminación urbana (Anbuselvan et al., 2018; Salas *et al.*, 2017), la afectación que puede estar presentándose en los organismos marinos de esta zona es moderada para estos metales. Para los metales restantes la afectación de la fracción biodisponible es aceptable.

Tabla 19. Porcentaje de metales liberado por la digestión débil (HCl 0.5 N) con respecto a la digestión fuerte (HNO₃).

	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	105	31	58	26	73	32	100	62
2	111	27	56	29	85	31	98	55
3	114	33	57	28	83	31	97	55
4	107	31	63	24	75	34	101	64
5	103	34	60	26	54	33	100	68
6	<0,5	21	49	34	63	34	116	46
7	110	32	58	27	58	32	99	70
8	104	32	57	23	56	29	93	66
9	98	32	63	25	58	34	96	66
10	94	30	61	23	53	29	93	66

5.6. Análisis Estadístico

5.6.1. Análisis de Varianza

Los análisis para comparación de varias muestras, ANOVA (para datos con distribución normal) y el test de Kruskal-Wallis (para datos que no siguen distribución normal) mostraron que existe diferencia significativa con un nivel del 5 % de significancia para el Mn, Ni y Cr durante los cuatro años de estudio (Apéndice A).

Para Cu, Pb y Zn no se encontró diferencias significativas. Aunque se ha evidenciado a lo largo de este trabajo que existen niveles de metales pesados más altos en la zona circundante del Emisario que en zonas alejadas como la estación de referencia, la concentración de estos metales ha permanecido aproximadamente igual durante más de una década (1998 a 2010)

Al evaluar el comportamiento de cada metal en las estaciones de estudio, se encontró que solo para Cd con un *valor – P* menor que 0,05 existe diferencia estadística significativa entre las medias de las nueve estaciones. Para Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn no se encontró

diferencias significativas, por lo que se puede decir que la concentración de cada uno de estos metales en la zona de estudio es uniforme y no se encuentra localizada.

Tomando en cuenta que no existe variación entre los años para Cu, Pb y Zn, y sabiendo que son muy buenos indicadores de la contaminación urbana en ambientes acuáticos (Anbuselvan et al., 2018; González & Torres, 1990; González *et al.*, 1999;), se puede decir que las descargas de aguas residuales vertidas por el Emisario Submarino, están contribuyendo de igual manera en todas las estaciones de estudio.

5.6.2. Análisis de Componentes Principales y análisis Clúster

La Figura 2 muestra el gráfico de pesos de componentes para los años 2007 y 2010 utilizando los metales como variables. Se observa que la varianza total es explicada por dos componentes en un 95,6 % en el 2007 y el 96,7 % en el 2010.

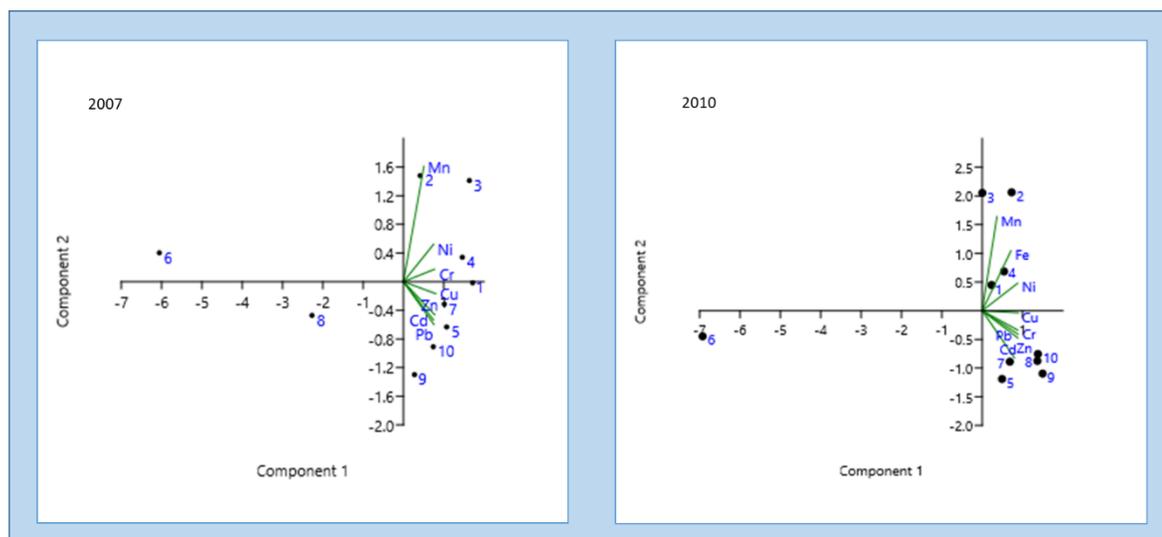


Figura 2. Análisis de Componentes Principales (ACP) para metales en sedimentos de los años 2007 y 2010.

El gráfico de sedimentación mostrado en la Figura 3 corrobora que los dos primeros componentes explican casi toda la varianza tanto en el 2007 como en el 2010, lo cual a su vez resalta la alta correlación entre las variables.

En la Figura 2, para los dos años se observa que el primer componente está más relacionado con Fe, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, mientras que el segundo componente se relaciona más con Mn.

Entre los metales que se relacionan por el primer componente se destaca la fuerte relación que presentan Cu, Pb y Zn. Estos metales generalmente están asociados a contaminación urbana, y en este caso con los vertimientos del emisario. En el ACP cuando existen agrupaciones como las presentadas para los metales en este caso, generalmente es un indicativo de que provienen de una fuente es común.

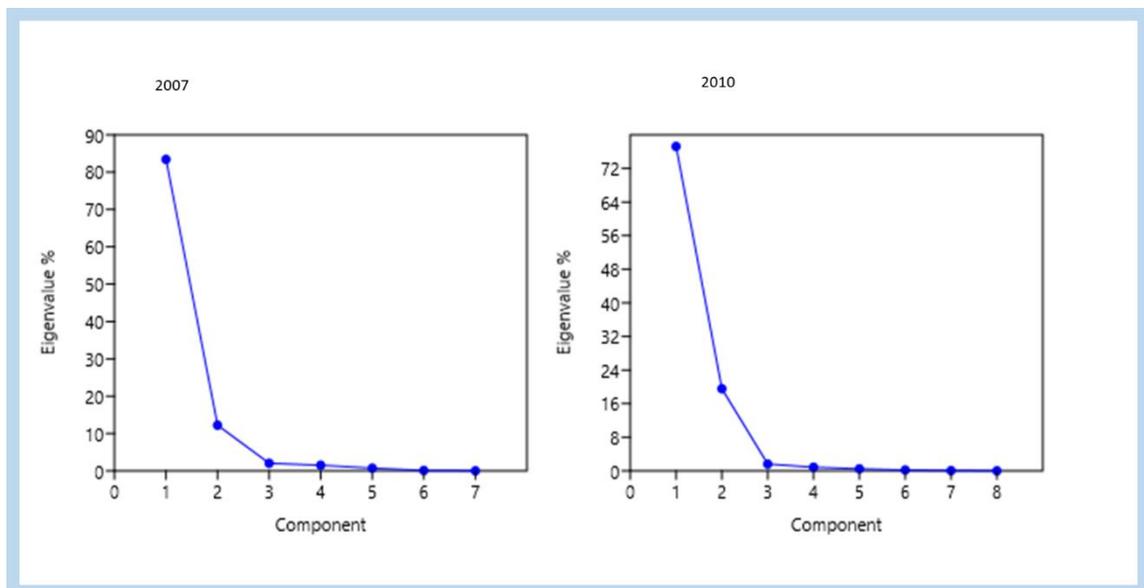


Figura 3. Comportamiento de sedimentación en el ACP para metales en sedimentos de los años 2007 y 2010.

La Figura 2, también muestra la asociación de los metales y las estaciones de estudio. De manera general se observa que la mayoría de los metales indicadores de contaminación urbana, se agrupan en la misma zona que la mayoría de las estaciones, excepto la estación

de referencia S6, la cual se ubica en un espacio diferente. Esta apreciación se relaciona con el análisis de varianza realizado para las estaciones donde no se encontró diferencias significativas para la mayoría de las estaciones ubicadas alrededor del emisario y se encontró que la distribución de los metales es homogénea en la zona de las descargas. La estación S2 y en menor medida la S3 están más relacionadas con el Mn.

De igual manera la Figuras 2, resalta el comportamiento totalmente diferente de la estación S6, la cual, como se mencionó anteriormente, prácticamente no está influenciada por el emisario.

La Figura 4 muestra el análisis de conglomerados para las estaciones de muestreo analizadas. Se observa que las estaciones ubicadas en la zona del emisario presentan el mismo comportamiento, y aunque se presentan algunas agrupaciones pequeñas entre las estaciones S1, S2, S3 y S4 (ubicadas en la dirección del flujo) en un grupo, y entre S5, S7, S8, S9 y S10 (ubicadas en los extremos) en otro grupo, las distancias entre las agrupaciones es pequeña y solo resalta de manera clara el comportamiento totalmente distinto de la estación de referencia S6.

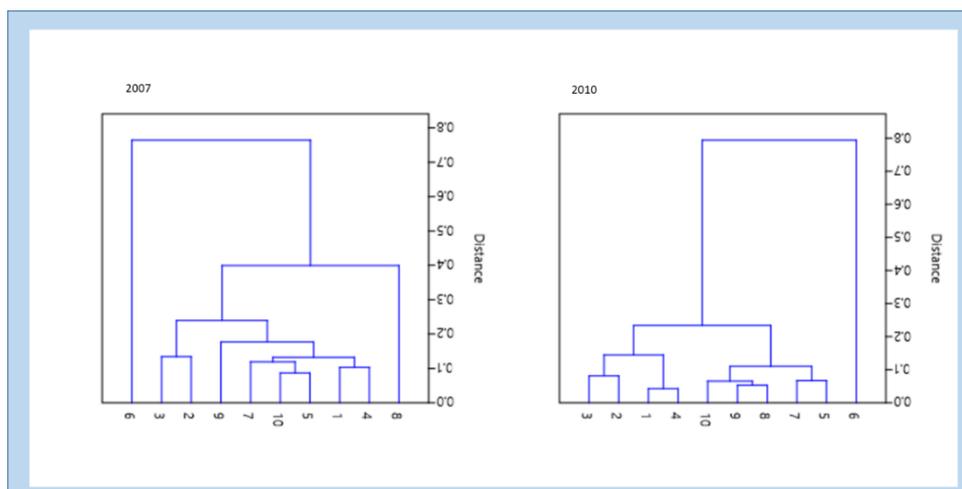


Figura 4. Análisis Clúster Para metales en Sedimentos de los años 2007 y 2010.

6. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos durante los años 1998, 2005, 2007 y 2010, mostraron diferencias significativas para Mn, Ni y Cr. Para Cd, Cu, Pb y Zn, buenos indicadores de contaminación urbana, no se encontró diferencias significativas entre los cuatro años, a pesar de que se evidenció una diferencia notable con la estación de referencia, no se evidenció un gradiente de concentración en el tiempo para ninguno de los metales analizados.
- No se encontró diferencias significativas entre las nueve estaciones ubicadas en la zona de impacto del Emisario Submarino, esto evidenció que la distribución de los metales es homogénea en el área y no se encuentra localizada.
- La comparación de los resultados obtenidos, con los criterios de contaminación de sedimentos establecidos en la Guía Técnica para la Evaluación de Sedimentos Contaminados de New York, demostró que el área analizada presenta una contaminación moderada para todos los metales extraídos con digestión fuerte, mientras que la digestión suave solo presentó contaminación moderada para Cd, Cu y Zn en los cuales se superó el Nivel del Efecto más bajo.
- Para todos los metales analizados se encontró resultados mucho más altos en las estaciones circundantes al emisario submarino que en la estación de referencia, esto demuestra que las descargas de aguas residuales vertidas en un periodo de tiempo largo (superior a 12 años) han tenido una influencia sobre los niveles de los metales pesados en la zona demarcada para este estudio.

- Para todos los metales analizados la fracción extraída por la digestión suave con respecto a la digestión fuerte, representa un alto porcentaje del metal el cual se encuentra en forma biodisponible y representa mayor riesgo para los organismos marinos en áreas contaminadas.
- Las técnicas estadísticas (ACP y Conglomerados) aplicadas en este estudio facilitaron el tratamiento e interpretación de los datos analizados, mediante herramientas numéricas y gráficas, suministrando un profundo aprovechamiento de la estructura de los datos diversos y complejos lo cual permitió sacar conclusiones puntuales y veraces, además, el agrupamiento de las estaciones y las correlaciones de los metales permite establecer relaciones entre los puntos de muestreo así como el aporte de los metales a dicha relación.

BIBLIOGRAFÍA

- Aelion, C. M., Davis, H. T., McDermott, S., & Lawson, A. B. (2009). Soil metal concentrations and toxicity: associations with distances to industrial facilities and implications for human health. *Science of the total Environment*, 407 (7), 2216-2223.
- Alonso, D., Pineda, P., Olivero, J., González, H., & Campos, N. (2000). Mercury levels in muscle of two fish species and sediments from the Cartagena Bay and the Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia. *Environmental Pollution*, 109 (1), 157-163.
- Amiard, J. C., Geffard, A., Amiard-Triquet, C., & Crouzet, C. (2007). Relationship between the lability of sediment-bound metals (Cd, Cu, Zn) and their bioaccumulation in benthic invertebrates. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 72 (3), 511-521.
- Aminot, A., & Chaussepied, M. (1983). *Manuel des analyses chimiques en milieu marin* (No. 551.464 AMI).
- Anbuselvan, N., Senthil Nathan, D., & Sridharan, M. (2018). Heavy metal assessment in surface sediments of Coromandel Coast of India : Implication on marine pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 131(December 2017), 712–726. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.074>
- Ankley, G. T., Di Toro, D. M., Hansen, D. J., & Berry, W. J. (1996). Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (12), 2056-2066.
- Balbín-Tamayo, A. I., & Pérez-Cordovés, A. I. (2011). Aplicación del ACP en la Interpretación de los resultados obtenidos en El Método BCR de Metales Pesados en los sedimentos del Río Luyanó (Cuba). *Revista Cubana de Química*, 23(1).

- Barragán, J. M., & De Andrés, M. (2016). Expansión urbana en las áreas litorales de América Latina y Caribe. *Revista de geografía Norte Grande*, (64), 129-149.
- Bakan, G., & Özkoç, H. B. (2007). An ecological risk assessment of the impact of heavy metals in surface sediments on biota from the mid-Black Sea coast of Turkey, *International Journal of Environmental Studies*, 64:1, 45-57, DOI: 10.1080/00207230601125069
- Barriero, R. (1991). Estudio de Metales Pesados en Medio y organismos de un Ecosistema de Ría (Pontedeume, A Coruña) tesis PhD. Universidad de Santiago de Compostela. España.
- Barron, M. G., & Wharton, S. R. (2005). Survey of methodologies for developing media screening values for ecological risk assessment. *Integrated environmental assessment and management*, 1 (4), 320-332.
- Bryan, G. W., & Langston, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental pollution*, 76 (2), 89-131.
- Bunchman, M. F. (2008). NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1. *Office of response and restoration division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle WA, 34.*
- Burton Jr, G. A. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 3(2), 65-76.
- Calmano, W., & Förstner, U. (1983). Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. *Science of the total Environment*, 28 (1-3), 77-88.
- Caballero-Gallardo, K., Guerrero-Castilla, A., Johnson-Restrepo, B., de la Rosa, J., & Olivero-Verbel, J. (2015). Chemical and toxicological characterization of sediments along a Colombian shoreline impacted by coal export terminals. *Chemosphere*, 138, 837-846.

- 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*, 40 (2), 267-281.
- Chester, R., & Voutsinou, F. G. (1981). The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 12 (3), 84-91.
- Corporation of the Dique channel (CARDIQUE). (1996). Informe Preliminar sobre Contaminación de fuentes industriales a la Bahía de Cartagena. Cartagena, Colombia.
- Cotton, F. A., & Wilkinson, G. (2006). Química Inorgánica Avanzada: Química de los elementos de transición [Advanced Inorganic Chemistry; The chemistry of the transition elements]. *México: Limusa*.
- Defew, L. H., Mair, J. M., & Guzman, H. M. (2005). An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala Bay, Pacific Panama. *Marine Pollution Bulletin*, 50 (5), 547-552.
- Díaz, J., & López, D. (2003). Cambios históricos en la distribución y abundancia de praderas de pastos marinos en la Bahía de Cartagena y áreas aledañas (Colombia). *Bol. Invest. Mar. Cost*, 32 (786), 57–74.
- Di Toro, D. M., Zarba, C. S., Hansen, D. J., Berry, W. J., Swartz, R. C., Cowan, C. E & Paquin, P. R. (1991). Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental toxicology and chemistry*, 10 (12), 1541-1583.
- Edgell, K. (1989). *USEPA method study 37 SW-846 method 3050 acid digestion of sediments, sludges, and soils*. US Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Laboratory. EPA Contract No. 68-03-3254.
- Egorova, K. S., & Ananikov, V. P. (2017). Toxicity of Metal Compounds : Knowledge and Myths. *Organometallics*, 36, 4071–4090. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00605>

- Eisler, R. (1981). *Trace metal concentrations in marine organisms*. Pergamon Press.
- EPA, (Environmental Protection Agency) 1992. *Sediment Classification Methods Compendium*. US Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology, Sediment Oversight Technical Committee, Washington, D.C.
- EPA (Environmental Protection Agency). 2000. *Methods for Measuring the Toxicity and Bioaccumulation of Sediment-associated Contaminants with Freshwater Invertebrates* Second Edition. Office of Science and Technology Office of Water. Report: EPA 600/R-99/064.
- EPA (Environmental Protection Agency). 2001. *Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual*. Office of Science and Technology Office of Water. Report: EPA-823-B-01-002.
- Escobar, J. J., & Camacho, G. (1977). Concentraciones de mercurio en aguas y sedimentos de la bahía de Cartagena, Colombia. *Inderena, Cartagena*.
- Feng, H., Han, X., Zhang, W., & Yu, L. (2004). A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. *Marine Pollution Bulletin*, 49 (11), 910-915.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92 (3), 407-418.
- Fernandez, A., Singh, A., & Jaffé, R. (2007). A literature review on trace metals and organic compounds of anthropogenic origin in the Wider Caribbean Region. *Marine Pollution Bulletin*, 54 (11), 1681-1691.
- Figueira, E., Lima, A., Branco, D., Quintino, V., Rodrigues, A. M., & Freitas, R. (2011). Health concerns of consuming cockles (*Cerastoderma edule* L.) from a low contaminated coastal system. *Environment international*, 37 (5), 965-972.

- Förstner, U., & Wittmann, G. T. (2012). *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer Science & Business Media.
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., & Moilleron, R. (2008). Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of the total environment*, 407 (1), 263-272.
- Goldberg, E. D. (1954). Marine geochemistry 1. Chemical scavengers of the sea. *The Journal of Geology*, 62 (3), 249-265.
- González, H. 1997. Contaminación del ambiente acuático por metales pesados. Apuntes para un curso presimposio. Universidad de Panamá.
- González, H., Lera, L., & Torres, I. (1993). Empleo del análisis de datos en el estudio de la contaminación marina por metales pesados en bahías cubanas. *Comunicaciones en Estadística y Medio Ambiente* 1, 1 - 17.
- González, H., Pomares, M., Ramírez, M., & Torres I. (1999). Heavy metals inorganics and sediments from the discharge zone of the sewage submarine outfall of Havana City, Cuba. *Marine Pollution Bulletin* 38, 1048 - 1051.
- González H., & Torres, I. (1990). Heavy metals in sediments around a sewage outfall at Havana, Cuba. *Marine Pollution Bulletin* 21, 253 - 255.
- Hentze, M., Muckenthaler, M., Galy, B., & Camaschella, C. (2010). Two to Tango: Regulation of Mammalian Iron Metabolism. *Cell* 142, 24 – 38.
- Ip, C. C., Li, X. D., Zhang, G., Wai, O. W., & Li, Y. S. (2007). Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environmental Pollution*, 147 (2), 311-323.
- IDEAM. (2017). Protocolo para la prueba de evaluación de desempeño Diciembre de 2017, código M2-SAF-09, versión 1.0. Recuperado de:

<http://www.ideam.gov.co/documents/51310/298608/PROTOCOLO+PED+2017+IDEAM.pdf/df4d4219-c8f6-47ed-ad59-dbbefde61b8b>

- Jaramillo-Colorado, B. E., Aga, D. S., & Noguera-Oviedo, K. (2016). Heavy metal contamination of estuarine sediments from Cartagena Bay, Colombia. *Toxicology Letters*, (259), S170.
- Jianfeng, P., Jian, W., Yibin, Y., Maohua, W., Gang, L., & Miao, Z. (2011). Evaluation of Trace Heavy Metal Levels in Soil Samples Using an Ionic Liquid Modified Carbon Paste Electrode. *J. Agric. Food Chem* 59, 4418 – 4423.
- Jensen, S., & Jernelöv, A. (1967). Biosynthesis of methyl mercury. *Nordforsk* 10, 4 – 12.
- Katz, A., & Kaplan, I. R. (1981). Heavy metals behavior in coastal sediments of southern California: a critical review and synthesis. *Marine Chemistry*, 10(4), 261-299.
- Long, E., MacDonald, D., Smith, S., & Calder, F. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage* 19, 81 – 97.
- Long, E.R., & Morgan, L.G. (1990). The Potential for Biological Effects of Sediment-Sorbed Contaminants Tested in the National States and Trends Program. *National Oceanic Atmospheric Administration (NOAA) Technical Memorandum No. 5, OMA52*, NOAA National Ocean Service, Seattle, Washington.
- MacDonald, D., DiPinto, L., Field, J., Ingersoll, C., Long, E., & Swartz, R. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment effect concentrations for polychlorinated biphenyls. *Environ. Toxicol. Chem*, 19, 1403 - 1413.
- Meramo, S., Patiño, D., Cogollo, K., Herrera, A., & González, Á. (2018). Physico-Chemical Characterization of Superficial Water and Sediments from Cartagena Bay. *Contemporary Engineering Sciences*, 11, 1571 – 1578. <https://doi.org/10.12988/ces.2018.8273>.

- Muthu Raj, S., & Jayaprakash, M. (2008). Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments of Bay of Bengal, off Ennore, south-east coast of India. *Environ Geol*, 56, 207–217. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-1156-1>
- Navarro, J., Aguilar, I., & López, J. (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistema* 16 (2).
- Negri, A., Burns, K., Boyle, S., Brinkman, D., & Webster, N. (2006). Contamination in sediments, bivalves and sponges of McMurdo Sound, *Antarctica*. *Environmental Pollution* 143, 456 – 467.
- New York State Department of Environmental Conservation, Division of Fish, Wildlife and Marine Resources. (1999). Technical Guidance for Screening Contaminated Sediments. New York State.
- Nipkow, F. (1920). Vorläufige Mitteilungen über Untersuchungen des schlammabsatzes in Zürichsee. *Z hidrol* 1, 1 – 23.
- Nordberg, G. (2011). *Metales: Propiedades químicas y toxicidad*. Recuperado de <http://www.iloencyclopaedia.org/part-ix-21851/metals-chemical-properties-and-toxicity/63/>
- Olivero, J., Caballero, K., & Torres, N. (2009). Assessment of mercury in muscle of fish from Cartagena Bay, a tropical estuary at the north of Colombia. *Int. J. Environ. Health* 19, 343 - 355.
- Páez Osuna, F., Fernández Pérez, H., & Lee, F. (1982). Comparación de tres técnicas para analizar materia orgánica en sedimentos. In *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología*. Universidad Nacional Autónoma de México (Vol. 11, No. 1, pp. 257-64).

- Palacios, F., Villasol, A., Chabalina, L., García, E., García, O., & Tosic, M. (2010). Estudio de línea base sobre el manejo de las aguas residuales domésticas en países de la Región del Gran Caribe
- Palanques, A., & Diaz, J. (1994). Antropogenic heavy metal pollution in the sediments of the Barcelona continental shelf (Northwestern Mediterranean). *Marine Environmental Research* 38, 17 - 31.
- Peluso, M. L. (2011). *Evaluación de efectos biológicos y biodisponibilidad de contaminantes en sedimentos del Río de la Plata y afluentes* (Doctoral dissertation, Facultad de Ciencias Exactas). Universidad Nacional de la Plata, Argentina.
- Peña-Icart, M., Mendiguchía, C., Villanueva-Tagle, M., Bolaños-Alvarez, Y., Alonso-Hernandez, C., Moreno, C., & Pomares-Alfonso, M. S. (2016). Assessment of sediment pollution by metals. A case study from Cienfuegos Bay, Cuba. *Marine Pollution Bulletin*, 115, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.042>
- Presley, B., Trefry, J., & Shokes, R. (1980). Heavy metal inputs to Mississippi delta sediments. *Wat. Air. Soil pollut* 13, 481 – 494.
- Qu, X., Ren, Z., Zhang, M., Liu, X., & Peng, W. (2017). Sediment heavy metals and benthic diversities in Hun-Tai River, northeast of China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(11), 10662-10673.
- Rizo Pombo, J. H. (1992). Plan básico para la gestión ambiental del distrito de Cartagena de Indias, Colombia. Basic plan for the environmental management of the district of Cartagena, Colombia.
- Robledo, G. (2008). Transformación en la prestación de los servicios de Acueducto y Alcantarillado en Cartagena de Indias. Expo Zaragoza 2008.

- Rodríguez, R. (2001). Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis de grado. Universitat Politècnica de Catalunya. Departamento de Enginyeria Minera I Recursos Naturals.
- Salas, P. M., Sujatha, C. H., Kumar, C. S. R., & Cheriyan, E. (2017). Heavy metal distribution and contamination status in the sedimentary environment of Cochin estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 119(2), 191–203.
- Salomons, W., & Forstner, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokio. 394p.
- Sánchez, M., Cahansky, A., López, L., & Rodríguez, E. (2005). Toxicity of mercury during the embryonic development of *Chasmagnathus granulatus* (Brachyura, Varunidae). *Environmental Research* 99, 72 – 78.
- Santschi, P. (1983). Particle flux and trace metal residence time in natural water. *Limnol Ocenogr* 29, 1100 – 1108.
- Schinitman, N. (2004). Metales pesados, ambiente y salud. Ecoportal.net. Recuperado de http://www.ecoportal.net/Temas_Especiales/Contaminacion/Metales_Pesados_Ambiente_y_Salud.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. N. T. A., & Timothy, A. D. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (No. 543.4/. 5). McGraw-Hill Interamericana de España.
- Sormunen, A. (2008). Bioavailability assessment of sediment-associated organic compounds through desorption and pore-water concentration. University of Joensuu, PhD Dissertations in Biology N°55.

- Tack, F.M.G & Verloo, M.G. (1995): Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 59:2-4, 225-238.
- Takaharu, A., Pi-Chao, W., & Akio, I. (2010). Spectrophotometric detection of labile zinc (II) released from metallothionein: A simple method to evaluate heavy metal toxicity. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 109, 638–644.
- Tansel, B., & Rafiuddin, S. (2016). Heavy metal content in relation to particle size and organic content of surficial sediments in Miami River and transport potential. *International Journal of Sediment Research*, 31 (4), 324-329.
- Tessier, A., & Campbell, P. (1988). Partitioning of trace metals in sediments. In: Metal speciation: Theory, Analysis and application. *Lewis publishers inc, USA*, 181 – 199.
- Tessier, A., Campbell, P., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
- Thermo. 2004. M series Atomic Absorption Spectrometers Operators Manual. Registration No 441506.
- Tokalioglu, S., Kartal, S., & Elçi, L. (2000). Determination of heavymetals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*. 413, 33 – 40.
- Tomic, M., Restrepo, J. D., Lonin, S., Izquierdo, A., Martins, F. (2017). Water and sediment quality in Cartagena Bay, Colombia: Seasonal variability and potential impacts of pollution, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, doi: 10.1016/j.ecss.2017.08.013.

- Tuchkovenko, Y. S., & Lonin, S. A. (2003). Mathematical model of the oxygen regime of Cartagena Bay. *Ecological Modelling*, 165, 91–106. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(03\)00064-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(03)00064-4)
- Tyler, M., Huizhen, L., Michael, J., Lydy, Y., & Jing, Y. (2011). Identifying the Causes of Sediment-Associated Toxicity in Urban Waterways of the Pearl River Delta, China. *Environ. Sci. Technol* 45, 1812–1819.
- Vaalgamaa, S. (2004). The effect of urbanisation on Laajalahti Bay, Helsinki City, as reflected by sediment geochemistry. *Marine Pollution Bulletin* 48, 650 – 662.
- Voutsinou, F., & Bagdanos, C. (1992). Man induced effects on the seabottom of a shallow land-locked lagoon (Elepsis bay, Greece). *Fresenius Environmental Bulletin* 1, 638-643.
- Vu, C. T., Lin, C., Shern, C., Yeh, G., Le, V. G., & Tran, H. T. (2017). Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan. *Ecological Indicators*, 82, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.06.008>.
- Wang, S., Jia, Y., Wang, S., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z., & Liu, B. (2010). Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences*, 22(1), 23-31.
- Zubero, M., Aurrekoetxea, J., Ibarluzea, J., Arenaza, M., Basterretxea, M., Rodríguez, C., & Sáenz, J. (2008). Metales pesados (Pb, Cd, Cr y Hg) en población general adulta próxima a una planta de tratamiento de residuos urbanos de Bizkaia. *Rev Esp Salud Pública* 82, 48 - 492.

APÉNDICE

Apéndice A. Resumen de Análisis estadísticos utilizados para la comparación en cada metal entre los años y las estaciones.

Metal	Datos Normales (Si/No)	Prueba Realizada	Factor	<i>P - Valor</i>
Cd	Si	ANOVA	Años	0,8277
			Estaciones	0,0077
Cu	No	Kruskal-Wallis	Años	0,1002
			Estaciones	0,3221
Mn	SI	ANOVA	Años	0,0009
			Estaciones	0,3432
Ni	No	Kruskal-Wallis	Años	0.0007
			Estaciones	0,6636
Pb	No	Kruskal-Wallis	Años	0,9331
			Estaciones	0.0657
Zn	No	Kruskal-Wallis	Años	0,6279
			Estaciones	0,0668
Cr	Si	ANOVA	Años	0.0000
			Estaciones	0.9999

Apéndice B. Comparación de Cd en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.

Tabla B1. ANOVA para Cd mg/kg por año

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,10492	3	0,0349733	0,30	0,8277
Intra grupos	2,83289	24	0,118037		
Total (Corr.)	2,93781	27			

Figura B1. Gráfico caja y bigotes para Cd

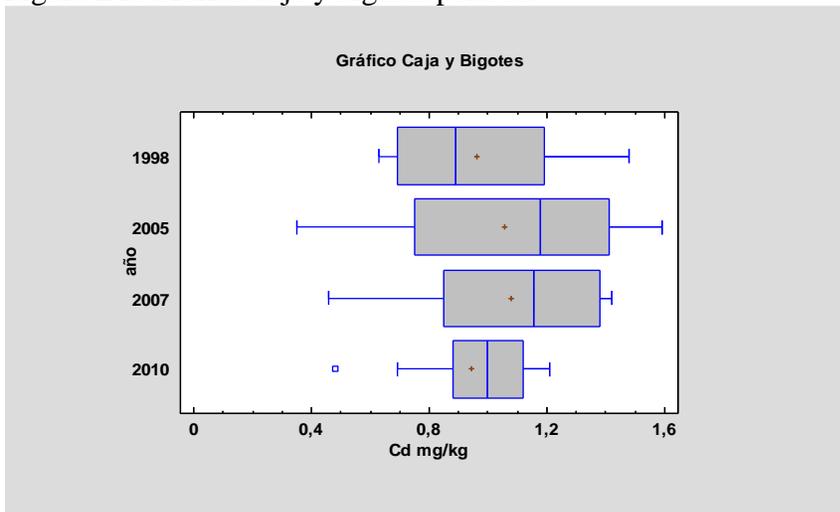
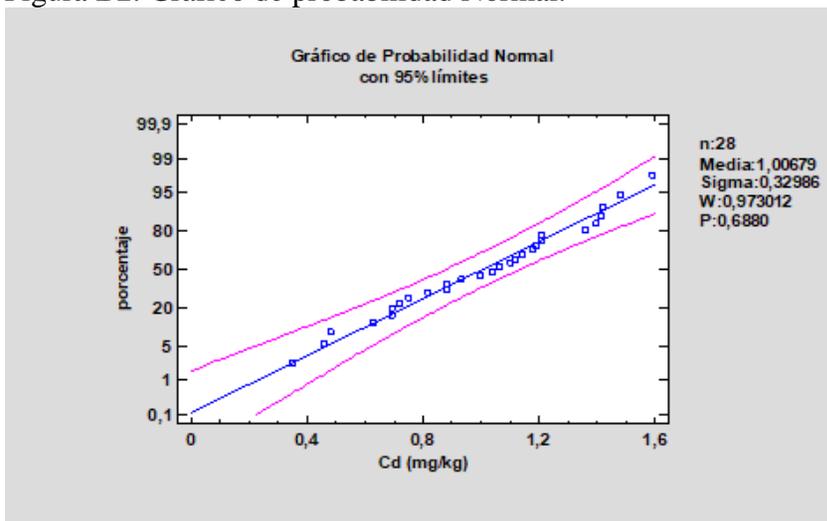


Tabla B 2. Resumen estadístico para Cd (mg/kg)

Recuento	28
Promedio	1,00679
Mediana	1,05
Desviación Estándar	0,32986
Coefficiente de Variación	32,7637%
Mínimo	0,35
Máximo	1,59
Rango	1,24
Sesgo Estandarizado	-0,440172
Curtosis Estandarizada	-0,795259

Figura B2. Gráfico de probabilidad Normal.



Apendice C. Comparación de Cu (mg/kg) en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.

Tabla C1. Prueba de Kruskal-Wallis para Cu (mg/kg) por año

año	Tamaño Muestra	Rango Promedio
1998	6	12,8333
2005	5	20,2
2007	9	10,3333
2010	9	18,2222

Estadístico = 6,24721 Valor-P = 0,100181

Figura C1. Gráfico de probabilidad Normal

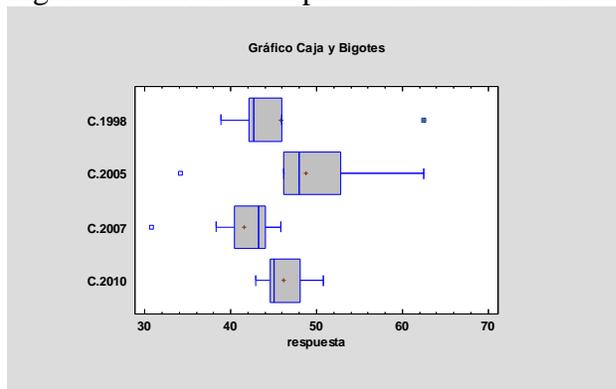
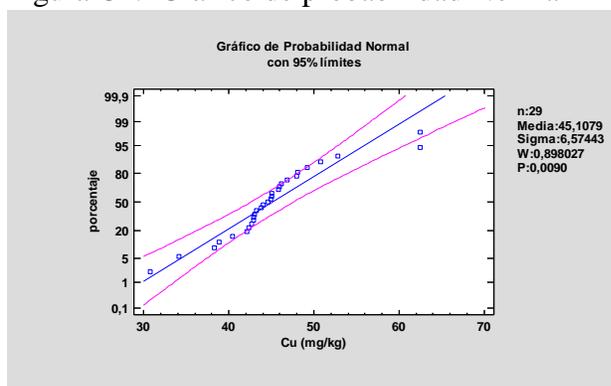


Tabla C2. Resumen Estadístico para Cu (mg/kg)

Recuento	29
Promedio	45,1079
Mediana	44,65
Desviación Estándar	6,57443
Coefficiente de Variación	14,5749%
Mínimo	30,79
Máximo	62,51
Rango	31,72
Sesgo Estandarizado	1,86439
Curtosis Estandarizada	2,80043

Figura C2. Gráfico de probabilidad Normal



Apendice D. Comparación de Mn (mg/kg) en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.

Tabla D1. ANOVA para concentración de Mn (mg/kg)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	286634,	3	95544,5	7,72	0,0009
Intra grupos	296857,	24	12369,0		
Total (Corr.)	583491,	27			

FiguraD1. Gráfico Caja y Bigotes para Mn

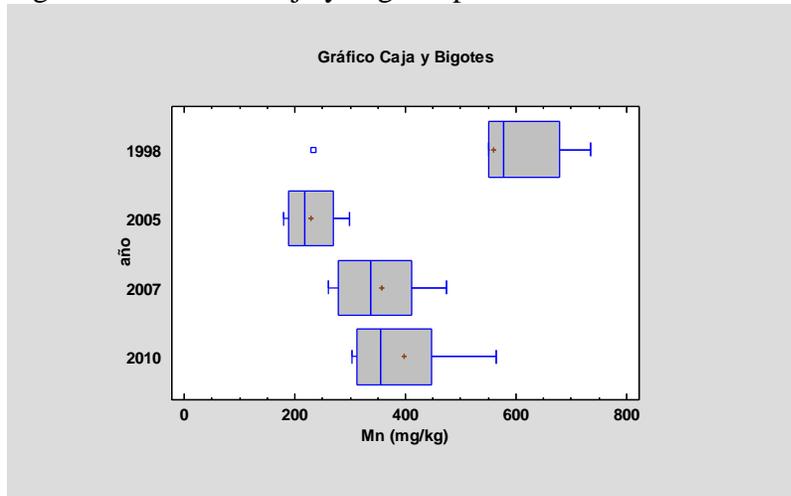
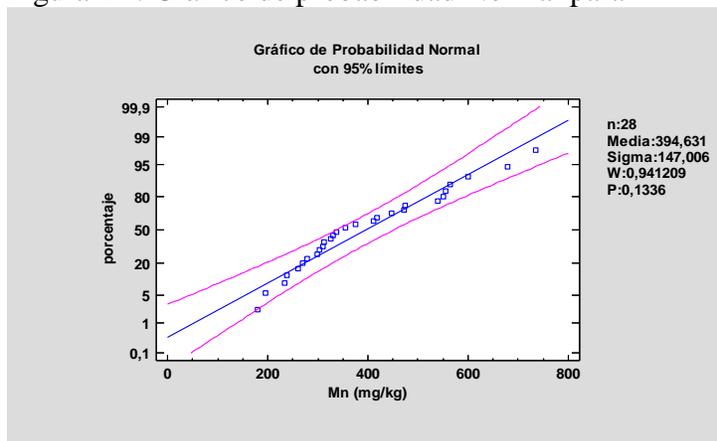


Tabla D2. Resumen Estadístico para Mn (mg/kg)

Recuento	28
Promedio	394,631
Mediana	346,06
Desviación Estándar	147,006
Coefficiente de Variación	37,2515%
Mínimo	180,069
Máximo	734,84
Rango	554,771
Sesgo Estandarizado	1,42938
Curtosis Estandarizada	-0,384037

Figura D2. Gráfico de probabilidad Normal para Mn



Apendice E. Comparación de Ni (mg/kg) en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.

Tabla E1. Prueba de Kruskal-Wallis para Ni(mg/kg) por año

año	Tamaño Muestra	Rango Promedio
1998	6	19,8333
2005	5	12,8
2007	9	6,33333
2010	9	21,6667

Estadístico = 17,1085 Valor-P = 0,00067134

Figura E1. Gráfico Caja y Bigotes para Ni

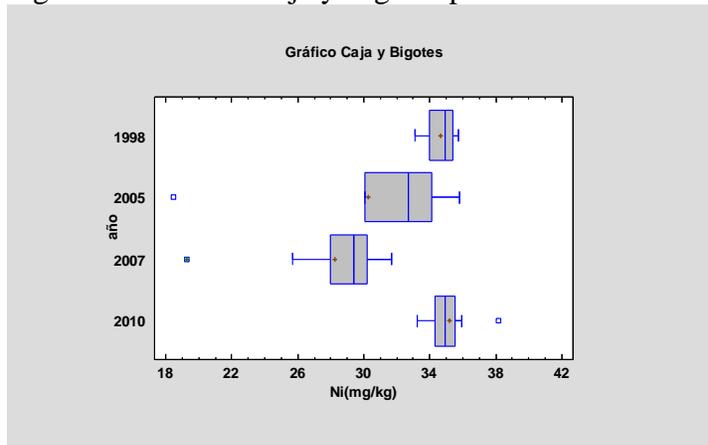
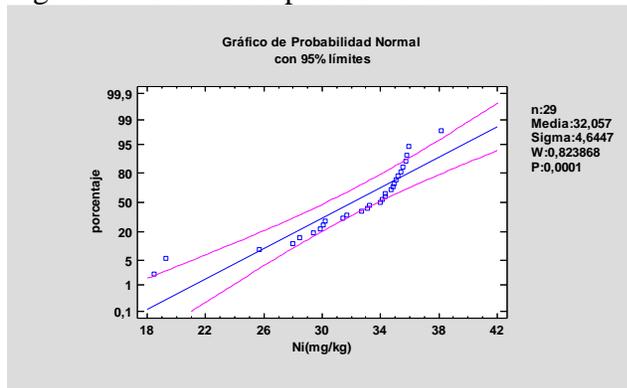


Tabla E2. Resumen Estadístico para Ni (mg/kg)

Recuento	29
Promedio	32,057
Mediana	33,99
Desviación Estándar	4,6447
Coefficiente de Variación	14,4889%
Mínimo	18,472
Máximo	38,14
Rango	19,668
Sesgo Estandarizado	-3,67746
Curtosis Estandarizada	3,15918

Figura E2. Gráfico de probabilidad Normal.



Apendice F. Comparación de Pb (mg/kg) en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.

Tabla F1. Prueba de Kruskal-Wallis para Pb (mg/kg) por año

año	Tamaño Muestra	Rango Promedio
1998	6	14,1667
2005	5	16,2
2007	9	13,8889
2010	9	16,0

Estadístico = 0,434176 Valor-P = 0,933095

Figura F1. Gráfico Caja y Bigotes para Pb

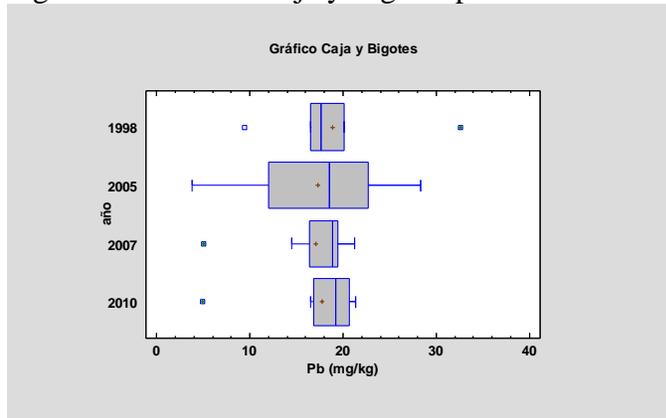
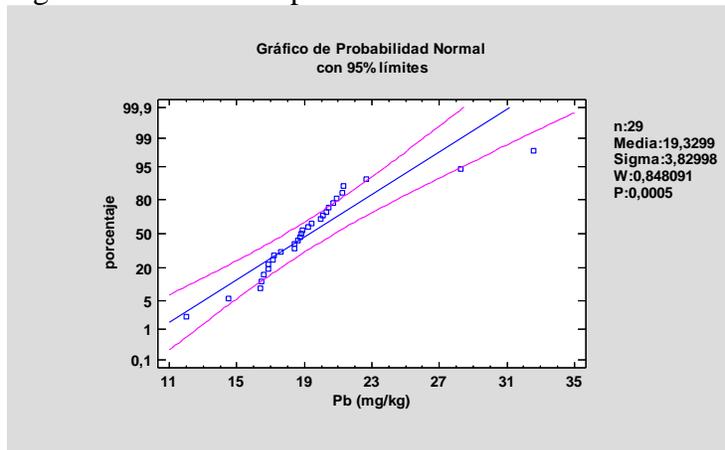


Tabla F2. Resumen Estadístico para Pb (mg/kg)

Recuento	29
Promedio	19,3299
Mediana	18,787
Desviación Estándar	3,82998
Coefficiente de Variación	19,8138%
Mínimo	11,988
Máximo	32,572
Rango	20,584
Sesgo Estandarizado	3,69953
Curtosis Estandarizada	5,61284

Figura F2. Gráfico de probabilidad Normal



Apendice G. Comparación de Zn (mg/kg) en los años 1998, 2005, 2007 y 2010.

Tabla G1. Prueba de Kruskal-Wallis para Zn (mg/kg) por año

año	Tamaño Muestra	Rango Promedio
1998	6	13,1667
2005	5	17,6
2007	9	12,8889
2010	9	16,8889

Estadístico = 1,74054 Valor-P = 0,627956

Figura G1. Gráfico de Caja y Bigotes para Zn

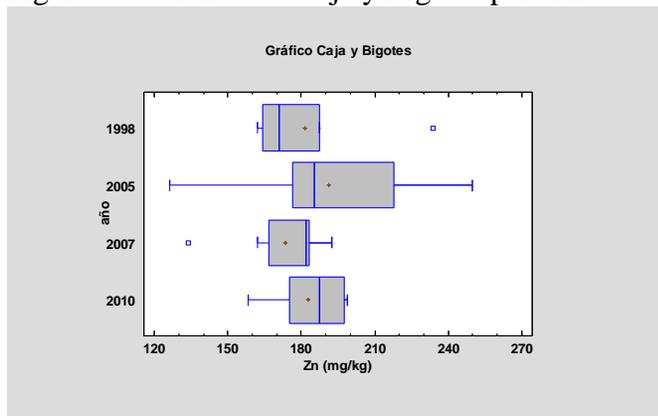
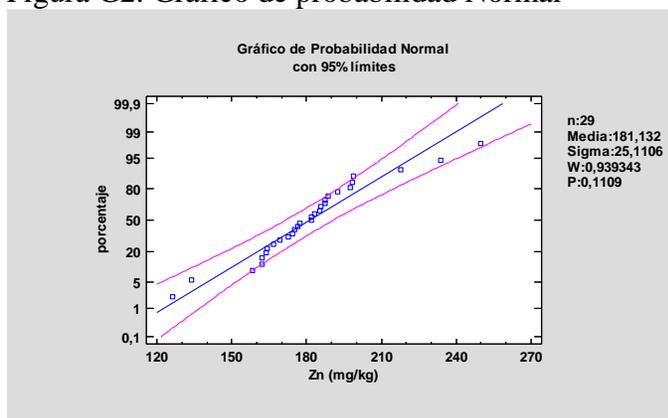


Tabla G2. Resumen Estadístico para Zn (mg/kg)

Recuento	29
Promedio	181,132
Mediana	181,75
Desviación Estándar	25,1106
Coefficiente de Variación	13,8631%
Mínimo	126,27
Máximo	249,83
Rango	123,56
Sesgo Estandarizado	1,20051
Curtosis Estandarizada	2,07095

Figura G2. Gráfico de probabilidad Normal



Apendice H. Comparación de Cr (mg/kg) en los años 2007 y 2010.

Tabla H1. ANOVA para Cr (mg/kg) por año

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1922,37	1	1922,37	53,92	0,0000
Intra grupos	570,393	16	35,6496		
Total (Corr.)	2492,76	17			

Figura H1. Grafico Caja y Bigotes para Cr

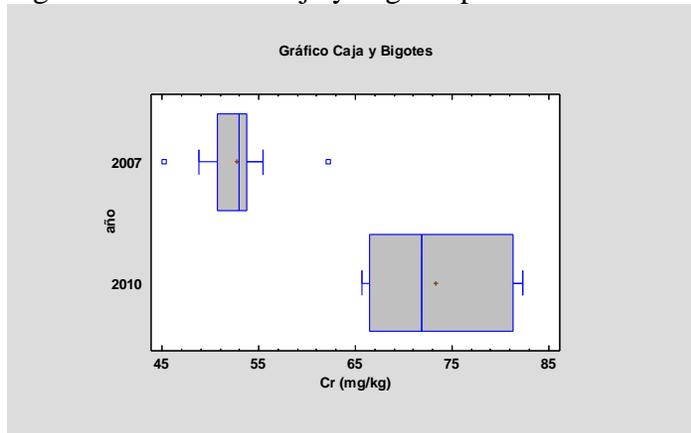
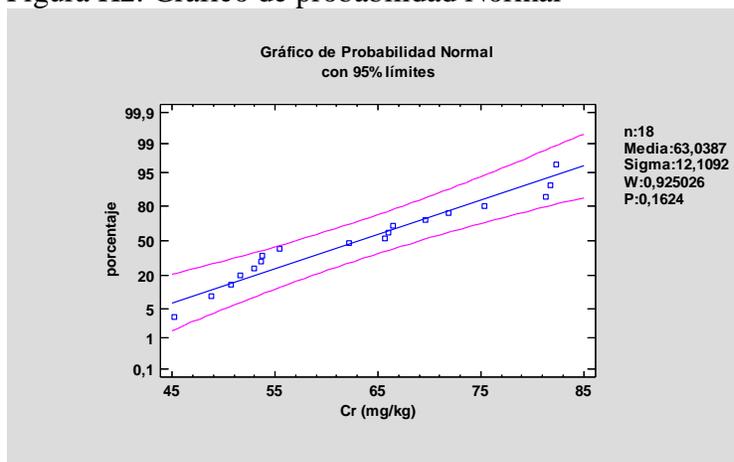


Tabla H2. Resumen Estadístico para Cr (mg/kg)

Recuento	18
Promedio	63,0387
Mediana	63,9335
Desviación Estándar	12,1092
Coefficiente de Variación	19,2092%
Mínimo	45,223
Máximo	82,34
Rango	37,117
Sesgo Estandarizado	0,501668
Curtosis Estandarizada	-1,0536

Figura H2. Gráfico de probabilidad Normal

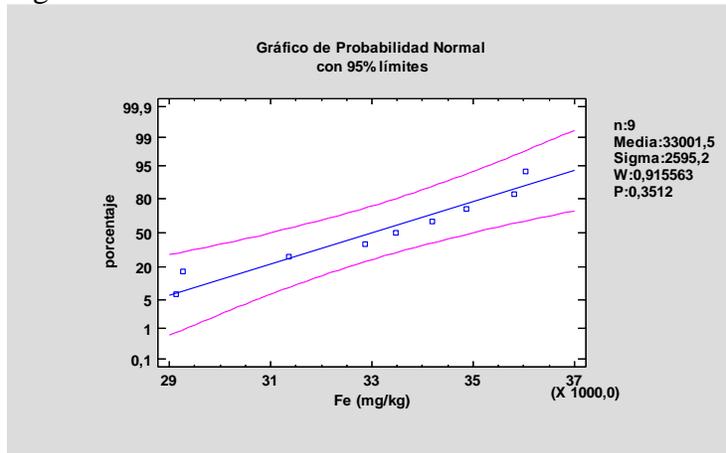


Apéndice I. Resumen estadístico para Fe.

Tabla II. Resumen Estadístico para Fe (mg/kg)

Recuento	9
Promedio	33001,5
Desviación Estándar	2595,2
Coefficiente de Variación	7,86386%
Mínimo	29132,7
Máximo	36043,6
Rango	6910,9
Sesgo Estandarizado	-0,629492
Curtosis Estandarizada	-0,674399

Figura II. Gráfico de distribución Normal.



 1827 <i>¡Siempre a la altura de los tiempos!</i>	UNIVERSIDAD DE CARTAGENA	CÓDIGO: FO-GR-011
	RECURSOS PARA EL APRENDIZAJE Y LA INVESTIGACIÓN	VERSIÓN: 00
	CESIÓN DE DERECHOS DE AUTOR	PAGINA: 1

FECHA		
DD	MM	AAAA
03	10	2018

1. Presentación del trabajo (trabajo de grado, investigación o tesis).

Código	Documento de Identidad		Apellidos	Nombres	Correo electrónico
	Tipo	número			
1271020003	CC	73006033	CERRO MEDINA	LUIS CARLOS	Lcerromedina@gmail.com

Programa	MAESTRÍA EN QUÍMICA
Facultad	CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Título al que opta	MAGISTER EN QUÍMICA
Asesor	ROBERTO FERNANDEZ

Título de la obra: EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES ALEDAÑOS AL EMISARIO SUBMARINO DE MANZANILLO, BAHÍA DE CARTAGENA, COLOMBIA, DURANTE EL PERIODO 1998 – 2010.

Palabras claves (materias): Metales pesados, Bahía de Cartagena, Sedimentos superficiales.

2. Autorización de publicación de versión electrónica del trabajo (trabajo de grado, investigación o tesis).

Con esta autorización hago entrega del trabajo de grado (investigación o tesis) y de sus anexos (si existen), de forma gratuita en forma digital o electrónica (CD-ROM, DVD) y doy plena autorización a la Universidad de Cartagena, de forma indefinida, para que en los terminos establecidos en la ley 23 de 1982, la Ley 44 de 1993, leyes y jurisprudencia vigente al respecto, haga la publicación de éste, con fines educativos. Esta autorización, es válida sobre la obra en formato o soporte material, digital, electrónico o virtual, para usos en red, internet, intranet, biblioteca digital o cualquier formato conocido o por conocer.

EL AUTOR, expresa que el trabajo de grado (investigación o tesis) objeto de la presente autorización, es original y la elaboró sin quebrantar ni suplantar los derechos de autor de terceros, de tal forma que el Trabajo es de su exclusiva autoría y tiene la titularidad sobre éste. En caso de queja o acción por parte de un tercero referente a los derechos de autor sobre el trabajo de grado en cuestión EL AUTOR, asumirá la responsabilidad total, y saldrá en defensa de los derechos aquí autorizados; para todos los efectos, la Universidad de Cartagena actúa como un tercero de buena fe.

Toda persona que consulte ya sea la biblioteca o en medio electrónico podrá copiar apartes del texto citando siempre la fuentes, es decir el título del trabajo, autor y año.

Esta autorización no implica renunciar a la facultad que tengo de publicar total o parcialmente la obra. La autorización debe estar respaldada por las firmas de todos los autores del trabajo de grado,

Si autorizo

3. Firma



1827
¡Siempre a la altura
de los tiempos!

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA

CÓDIGO: FO-GR-011

RECURSOS PARA EL APRENDIZAJE Y LA INVESTIGACIÓN

VERSIÓN: 00

CESIÓN DE DERECHOS DE AUTOR

PAGINA: 2

Firma Autor 1

Luis M

Firma Autor 2

M. F. L.

Firma Autor 3

J. J. J.

Firma Autor 4