

MULTICIENCIAS, Vol. 14, N° 1, 2014 (16 - 21)
ISSN 1317-2255 / Dep. legal pp. 200002FA828

Determinación de metales pesados en sedimentos superficiales costeros del Sistema Lago de Maracaibo, Venezuela

Hendrik Ávila^{1*}, Edgar Quintero², Nancy Angulo², Carmen Cárdenas²,
María Araujo², Nerva Morales¹ y Mayre Prieto¹

¹Instituto para el Control y Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM).

²Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.

Maracaibo, Venezuela.

havila@iclam.gov.ve

Resumen

El objetivo del estudio fue identificar áreas costeras con concentraciones críticas de Pb, Cr, Cd, Ni y V en sedimentos superficiales costeros del sistema Lago de Maracaibo, utilizando el Análisis de Componentes Principales (ACP). Se realizaron cuatro muestreos en 28 estaciones distribuidas en la Bahía El Tablazo y el Lago de Maracaibo, se determinó en el sedimento V, Ni, Cr, Cd, y Pb y en agua oxígeno, salinidad, temperatura, transparencia y pH. El ACP extrajo 84,33 % de la variación de la data en dos componentes, representando el primer componente los metales Cr, Ni, V y Pb y el segundo los parámetros medidos in situ. La tendencia en los metales en la zona costera evaluada es de concentraciones altas hacia la zona de desembocadura de los ríos tributarios de la zona sur del Lago y de manera puntual algunas estaciones en la zona norte, estas últimas relacionadas con actividades industriales.

Palabra clave: metales, Lago de Maracaibo, sedimento superficial.

Determination of Heavy Metals in Coastal Surface Sediments of the Lake Maracaibo System, Venezuela

Abstract

The objective of this study was to determine critical concentrations of Pb, Cr, Cd, Ni and V in coastal surface sediments for the Lake Maracaibo System, using principal component analysis (PCA). Four samples were taken at 28 stations distributed in Tablazo Bay and Lake Maracaibo. In the sediment, V, Ni, Cr, Cd, and Pb were determined, and in the water, oxygen, salinity, temperature, transparency and pH. PCA extracted an 84.33 % variation in two components: the first represents the metals Cr, Ni, V and Pb while the second represents the parameters measured on site (salinity, pH and dissolved oxygen). The trend for metals in the evaluated coastal zone is toward high concentrations near the mouths of tributary rivers in the zone south of the lake and specifically, at some stations in the north, the latter related to industrial activities.

Key word: metals, Lake Maracaibo, sediment.

Introducción

Los sistemas acuáticos son el depósito final de la mayoría de las sustancias desechadas por el hombre, donde con el tiempo la actividad biológica favorece la descomposición de los compuestos orgánicos a dióxido de carbono y agua como producto final, mientras que las especies inorgánicas, especialmente los metales, son acumulados en los sedimentos o en los organismos [4, 7, 8].

La concentración de metales en sedimento generalmente es de tres a cinco veces mayor a los niveles presentes en agua, estando su concentración en función de su composición química y mineralógica [11]. Los sedimentos contienen sustancias, tales como arcilla, ácido húmico, materia orgánica y óxidos de hierro y manganeso, entre otros, que forman complejos con los iones metálicos, siendo la formación de complejos de metal-materia orgánica y la adsorción de metales a granos finos mecanismos importantes para el transporte y dispersión de los metales en el ambiente acuático [11].

Los metales en sedimentos pueden ingresar de nuevo a la columna de agua por diversos procesos naturales (corrientes en el fondo, oleaje y tormentas) y actividades antropogénicas (dragado, navegación y pesca comercial) [16, 11, 1], por lo que el monitoreo de sus concentraciones es de importancia en actividades de manejo y control de todo

sistema acuático. El objetivo del estudio fue identificar áreas costeras con concentraciones críticas de Pb, Cr, Cd, Ni y V en sedimentos superficiales del sistema Lago de Maracaibo y la influencia de cambios ambientales (pH, Temperatura, Oxígeno Disuelto, Salinidad y transparencia) sobre su distribución, utilizando análisis de componentes principales (ACP).

Metodología

El sistema Lago de Maracaibo se encuentra ubicado a 70°30' y 73°24' de longitud oeste y entre los 08°22' y 11°51' de latitud norte, lo que incluye el drenaje de cuencas de los estados Zulia, Falcón, Lara, Trujillo, Mérida y Táchira. El estudio abarcó 28 estaciones distribuidas en la Bahía El Tablazo, Estrecho de Maracaibo y Lago de Maracaibo propiamente dicho (Figura 1), realizándose 4 muestreos de la siguiente manera: 2 para la época seca (Agosto-Septiembre; Enero-Febrero) y 2 para la época lluviosa (noviembre-diciembre; abril-mayo), considerando el régimen de precipitación bimodal de la cuenca.

Mediante la utilización de una sonda multiparámetro YSI, se determinó: pH, temperatura, salinidad y oxígeno disuelto en el agua de todos los sitios de muestreo, mientras que la transparencia fue medida utilizando un disco de Secchi. Las muestras de sedimento superficial fueron



Figura 1. Ubicación de las estaciones de muestreo en Δ La Bahía, El Estrecho y El Lago en relación a los principales \circ ríos Tributarios.

recolectadas utilizando una draga tipo “Ekman” y se les determinó la concentración de V, Ni, Cr, Cd, y Pb, a través de métodos estándares [2].

Las muestras de sedimento para el análisis de metales fueron previamente congeladas a una temperatura menor de -4°C por un tiempo no menor a 12 h, o hasta que la muestra estuvo bien congelada, para luego secar la muestra por 5 horas en el liofilizador. Se pesaron 0,2g de muestra liofilizada y se sometieron a digestión con HNO_3 concentrado, en una Bomba de digestión tipo Parr y con calentamiento ($130 \pm 5^{\circ}\text{C}$) durante 2 horas.

El líquido resultante de la digestión fue transferido a un balón aforado de 25 mL y se aforó con agua destilada-de-

sionizada. Las muestras fueron analizadas con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA) VARIAN Spectra 400 Plus, equipado con un Horno de grafito VARIAN GTA-97. La concentración de metal se analizó por horno de grafito (ETAAS) para V y por llama (FAAS) para el Cd, Cr, Ni y Pb; utilizándose gas argón para el V ($+2800^{\circ}\text{C}$) y mezcla aire / acetileno para Cd, Cr, Ni y Pb ($2100-2400^{\circ}\text{C}$).

Las lámparas de cátodo hueco utilizadas fueron las siguientes: (longitud de onda, slit): Ni: 232 nm, 0,2 nm; V: 318,4 nm, 0,5 nm; Pb: 217 nm, 1,0 nm; Cd: 288,8 nm, 0,7 nm; y Cr 357,9 nm, 0,2 nm. Una muestra de referencia (SL-1 y River 2704) se analizó regularmente con el mismo método de digestión y análisis de metales para verificar la exactitud y precisión de los métodos.

El análisis de los resultados se realizó con el paquete estadístico Statgraphic Plus 5.1. Para el análisis de los datos se elaboraron gráficas y tablas generales. El Análisis de Componentes Principales (ACP), el cual es una técnica de ordenación multivariada que reduce datos multivariados en unas pocas dimensiones, fue utilizado para determinar la interdependencia entre la concentración de los metales por estación y en el tiempo.

Resultados y discusión

Los parámetros físico-químicos del agua (Tabla 1), son determinados por el gradiente norte-sur del sistema, particularmente el pH y la salinidad, las cuales tienden a ser altos hacia la zona de la bahía, la cual es afectada por cambios de marea e interacción con el Golfo de Venezuela en el norte; en comparación con la zona sur del lago, la cual presenta valores más bajos, por el efecto de los ríos presentes en la zona sur del lago. De manera similar, el oxígeno presentó valores bajos para las estaciones en la zona sur del Lago y los valores altos para las estaciones ubicadas en la costa occidental del Lago, esto último se corresponde con la presencia de bloom algales (verdín) en esta zona y su influencia a través de la fotosíntesis sobre el pH, tal como lo reporta Pardi *et al.* [15].

Tabla1. Estadísticos descriptivos de los parámetros físico-químicos del agua durante el estudio (n = 112).

Parámetro	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación	Mínimo	máximo
pH	8,3	0,6	0,078	6,54	9,98
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	30,4	1,5	0,049	25,08	33,41
Salinidad (‰)	3,5	2,1	0,578	0,03	10,95
Oxígeno (mg/l)	6,8	1,6	0,235	1,05	9,9
Transparencia (m)	0,7	0,3	0,507	0,05	1,8

La influencia de los ríos sobre las condiciones físico-químicas del agua se observa igualmente para el parámetro Temperatura, la cual resultó menor hacia la zona sur del lago, particularmente en la desembocadura de los ríos, aunque en todo momento, la temperatura determinada es típica de sistemas tropicales, donde el clima genera altas temperaturas [22]. Los ríos de la zona sur del lago influyen igualmente la transparencia del agua cercana a la costa, la cual fue en promedio menor hacia esta zona, debido al material transportado por los mismos, detectándose la transparencia más profunda hacia la costa oriental de la Bahía El Tablazo en la zona de Punta Vigía y Punta de Palmas.

Las concentraciones promedio (mínimo-máximo en mg/kg) para los metales fue: Cd: 0,46 (<0,25-3,80); Cr: 14,53 (<2,50-72); V: 24,14 (<0,50-122,13); Ni: 53,06 (<2,50-283) y Pb: 34,57 (<1,25-96,90). Las concentraciones de metales en las costas evaluadas presentan una alta variabilidad en los metales níquel y plomo, intermedias para el vanadio y cromo y muy poca o ninguna para el Cadmio (Figura 2).

El orden de los metales según sus promedios generales es el siguiente:

$$Ni > Pb > V > Cr > Cd$$

Los valores de vanadio y cromo del presente estudio son similares a los obtenidos en zonas profundas de la Bahía El Tablazo, Estrecho y Lago de Maracaibo [7, 9, 3] y zonas con alta actividad petrolera [19, 12], aunque menores a las reportadas para el Golfo de Venezuela [13] y zonas del Mar Caribe [1].

Al comparar las concentraciones de metales obtenidos en este estudio con los valores de riesgo relativo para sedimentos de ambientes marinos y estuarinos (ER-L, Envi-

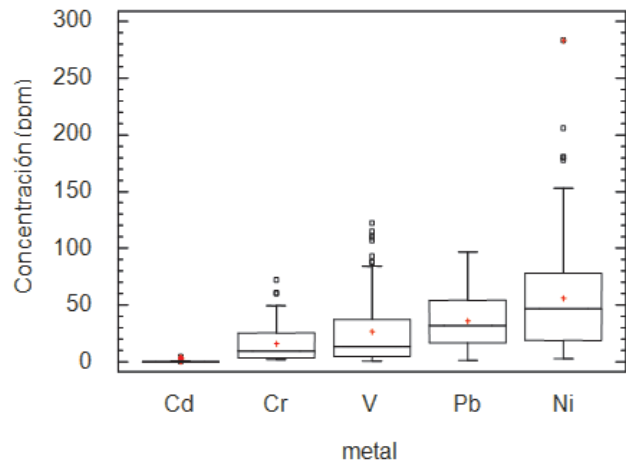


Figura 2. Concentración de metales pesados en sedimento costeros del Sistema Lago de Maracaibo.

ronmental Response-Low), reportados por la NOAA [14], se determina que el mayor número de excedencia se encuentra en la zona costera sur del lago entre los ríos Santa Ana y Misoa, donde el porcentaje de excedencia supera en todos los casos el 60%, mientras que los sectores ubicados en la costa occidental desde El Moján a Barranquitas, presentaron porcentajes de excedencia por debajo de 32 % (Figura 3). Los sectores desde Bachaquero hasta Ancón, muestran un incremento en el número de observaciones mayores al ER-L en las concentraciones de Ni (> 60%), el cual puede ser asociado a las distintas actividades antropogénicas en la zona oriental del lago, tales como el canal de navegación, la producción de sal en la Ciénaga Los Olivitos, las actividades petroquímicas del Complejo Petroquímico Ana María Campos y las actividades de extracción y transporte de crudos.

El Análisis de Componentes Principales (ACP) con la data normalizada, disminuyó las dimensiones originales

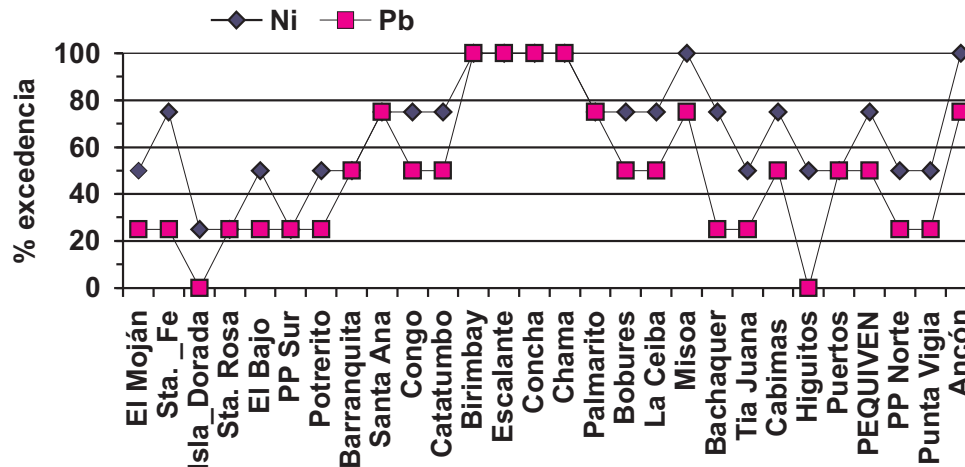


Figura 3. Porcentaje de excedencia en cada estación (n=4) al límite permisible por la ER-L (NOAA 1990) para Cd > 5; Cr > 80; Ni > 30; Pb > 35 mg/kg. Solo se muestran los metales que exceden la norma.

de la matriz de datos original, obteniéndose dos componentes que explican el 84,33% de la variabilidad espaciotemporal de los parámetros evaluados. El primer componente (60,72%) resume la variabilidad en la concentración de los metales Cr, V, Ni y Pb; mientras que el segundo componente (23,60%), explica la variabilidad de la Salinidad, pH y oxígeno disuelto, con todas las variables correlacionadas positivamente con su componente ($p < 0,01$), por lo que un aumento en el componente representa un aumento en la concentración de la variable.

Considerando la distribución de los puntos en relación con el componente 1 (V, Pb, Ni, Cr), se observa que la zona de la Bahía puede ser caracterizada como de baja concentración de metales, la zona sur del lago con concentraciones altas y las costas de la zona nororiental, noroccidental y del Estrecho concentraciones intermedias (Figura 4). La variación observada en el componente 2 (pH, oxígeno, salinidad), resume la ubicación de las estaciones en el gradiente del golfo de Venezuela en el norte, al de la desembocadura de grandes ríos en el sur del lago.

Las altas concentraciones de metales determinadas en este estudio se encuentran ubicadas principalmente hacia la zona sur del lago, la cual es influenciada por la presencia de descarga de agua de los ríos Santa Ana, Catatumbo, Escalante, Chama y Motatán, estableciéndose esta zona como una zona crítica en cuanto a la concentración de los metales V, Pb y Ni. Diversos autores indican que más del 90% de la carga metálica de una corriente fluvial se halla en las partículas en suspensión del agua y en los sedimentos (Calmano *et al.*, 1993; Romero, 2011), lo que hace que su destino principal sea la incorporación a los sedimentos costeros, tal como lo señalan Senior y Godoy [20], para el río Manzanares el cual afecta las aguas costeras de Cumaná y de manera similar Villanueva y Botello [21] para el Golfo de México, donde las concentraciones de metales en sedimentos de este sistema es mayor a la reportada para lagunas costeras y ríos que drenan al golfo.

Las concentraciones intermedias determinadas en las estaciones PEQUIVEN, El Bajo, Cabimas, Santas Fe y Ancón, son atribuidas a las actividades propias de la industria petroquímica, petrolera, carbonífera o productoras de sal cercanas a estas estaciones. Avila *et al.* [3], evaluando metales en sedimentos de zonas profundas del Lago de Maracaibo señala como zona crítica las estaciones afectadas por su cercanía al Canal de Navegación y a la costa oriental del lago, donde están siendo influenciadas por el paso de transporte lacustre y marino, así como también por las constantes actividades de dragado y la influencia de costas con alta actividad industrial y urbana.

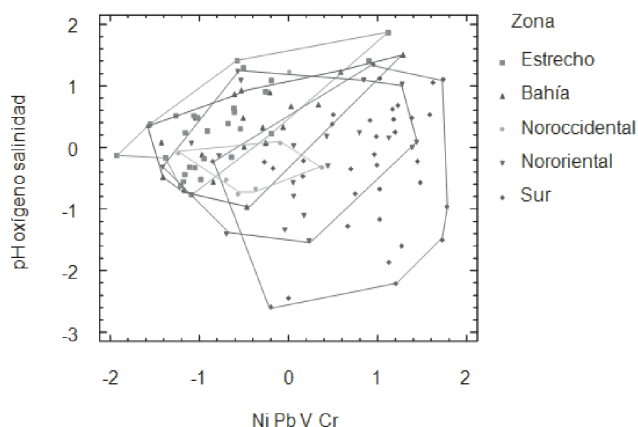


Figura 4. Ordenamiento de las estaciones en los dos primeros componentes principales.

El aporte de los ríos, pueden presentarse mayoritariamente en forma particulada y ser rápidamente incorporados a compuestos organometálicos o algunas fases minerales para ser retenidos en los sedimentos al cesar el transporte horizontal [10, 17]. La distribución de los metales en costas del Sistema de Maracaibo es diferente a la reportada para zonas profundas del Lago, lo que indica un comportamiento hidráulico distinto a la escala evaluada, con las costas siendo principalmente afectadas por el aporte de los ríos de la zona sur del lago.

Consideraciones finales

El ACP detectó un gradiente de aumento en la concentración de metales en dirección norte-sur, considerándose a la zona sur del lago como una de las más críticas en cuanto a la presencia de metales en sedimentos costeros; la correlaciones entre los metales V, Ni y Pb; quienes conforman el primer eje indican que la concentración de metales en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo está influenciada por la misma fuente.

Las altas concentraciones de metales en sedimentos de zonas costeras son de importancia si se considera a estos como fuente de metales y nutrientes a zonas profundas del sistema o a la cadena trófica, encontrándose el mayor número de excedencia ER-L en la zona costera sur del lago, particularmente para la concentración de Pb y Ni.

Las concentraciones de los metales en las costas evaluadas en este estudio en la zona norte están relacionadas con las actividades urbanas e industriales que se desarrollan en la cuenca y que afectan al mismo a través de las redes de drenaje de la cuenca, particularmente la zona sur del lago donde se encuentran las desembocaduras de los principales tributarios al Lago de Maracaibo.

Agradecimientos

Al convenio entre Instituto para el Control y la Conservación del Lago de Maracaibo (ICLAM) y la Fundación Ayudemos al Lago del Banco Occidental de Descuento por el financiamiento del proyecto.

Referencias

- [1] ACOSTA, V.; LODEIROS, C.; SENIOR, W.; MARTÍNEZ, G. (2002). Niveles de Metales Pesados en Sedimentos Superficiales en Tres Zonas Litorales de Venezuela. **INCI** 27(12); 686-690.
- [2] APHA, AWWA and WPCF. (2000). Métodos normalizados para el Análisis de Aguas potables y Residuales.
- [3] AVILA, H.; GUTIERREZ, E.; LEDO, H.; ARAUJO, M.; SÁNCUIZ, M. (2010). Distribución de metales pesados en sedimentos superficiales del lago de Maracaibo. **Revista Técnica de Ingeniería**. 33(2):122-129
- [4] BOTELLO, L. (1986). **Uso de los sedimentos como indicadores de la contaminación marina los sedimentos como indicadores de la contaminación marina**. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Universidad Nacional de México. 17 pp.
- [5] CALMANO, W.; HONG, J.; FÖRSTNER, U. (1993) Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potencial. **Water Science Technology**. 28(8-9):223-235.
- [6] COLINA, M. (2001). Determination of nutrients and heavy metal species in samples from Lake Maracaibo. Sheffield Hallam University. Thesis for degree Philosophy Doctor. 95p.
- [7] COLINA, M.; ROMERO, R. (1989). Alternative mineralization procedures for total Mercury determination in biological materials by cold-vapor atomic Absorption Spectrometry. **Atomic Spectroscopy**. 10:160-164.
- [8] DEKOV, V.M.; ARAUJO, F.; VAN GRIEKEN, R.; SUBRAMANIAN, V. (1998). Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India). **The Science of the Total Environment**. 212, 89-105.
- [9] ESCAPLÉS, M.; GALINDO, I. (2000). Calidad de los Sedimentos del Lago de Maracaibo. En: Rodríguez, G. **El Sistema de Maracaibo**. 2da Edición Instituto de Investigaciones Científicas. (pp147-152).
- [10] FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. (1989). **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. 2nd Revise edition. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New Cork, Tokio, Chapter D. pp 134.
- [11] KENNISH, M. (2002). Environmental Threats and environmental future of estuaries. **Environmental Conservation**. 29:78-107.
- [12] METWALLY, M., AL-MUZAINI, S., JACOB, P., BAHLOUL, M., URUSHIGAWA, Y., SATO, S.; MATSUMURA A. (1997). Petroleum hydrocarbons and related heavy metals in the near-shore marine sediments of Kuwait. **Environmental International**. 23:115-121.
- [13] MORALES, N., AVILA, H., SÁNCUIZ, M., AREVALO, K., SÁNCHEZ, D., ARAUJO, M. (2006). Niveles de Vanadio y Niquel en Agua y Sedimento Superficial de la Costa Suroccidental del Golfo de Venezuela. 2006 Memorias del Congreso Internacional del Lago. Pag 235-239.
- [14] NOAA (1990). The potential for biological Effects of sediment-Sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program. Technical Memorandum NOS, OMA 52.
- [15] PARRA-PARDI, G. (1979). **Estudio Integral Sobre la Contaminación del Lago de Maracaibo y sus Afluentes**. En Parra-Pardi (Ed.): "Parte II. Evaluación del Proceso de Eutroficación". MARNR.
- [16] POLANCO, D. (1997). **Determinación de Metales Tóxicos en agua y Sedimentos Marinos de la Costa Oriental del Estado Falcón**. Postgrado de Ingeniería, Universidad del Zulia. 90 p.
- [17] RATE, A., ROBERTSON, A.; BORG, A. (2000). Distribution of heavy metals in near-shore sediments of the Swan River Estuary, Western Australia. **Water, Air and Soil Pollution**. 124:155-168.
- [18] ROMERO, Albertina (2011). **Aporte sedimentario de los principales ríos tributarios al Lago de Maracaibo**. Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Maracaibo. Venezuela. 47p.
- [19] SADIQ, M., ALAM, A.; AL-MOHAMA, H. (1992). Bioaccumulation of Nickel and Vanadium by clams (*Meretrix meretrix*) living in different salinities along the Saudi coast of the Arabian Gulf. **Environmental Pollution**. 76:225-231.
- [20] SENIOR W, GODOY G. (1990). Estudio fisicoquímico del río Manzanares. Cumaná Venezuela. **Bol Inst Ocean Univ Oriente**. 26(8):343-350.
- [21] VILLANUEVA, S.; BOTELLO, A. (1998). Metales pesados en la zona costera del golfo de México y caribe Mexicano: una revisión. **Rev. Int. Contam. Ambient**. 8: 47-61.
- [22] WETZEL, R. (2000). **Limnología**. Ediciones Omega. S.A. Casanova. Barcelona, España.