

UNIVERSIDAD DE PANAMÁ
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO
CENTRO REGIONAL UNIVERSITARIO DE LOS SANTOS

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS AGRÍCOLAS CON ÉNFASIS EN
MANEJO DE SUELOS Y AGUA

EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE METALES PESADOS EN SUELOS DE USO
AGROPECUARIO DENTRO DE LA CUENCA DEL RÍO LA VILLA EN LAS
PROVINCIAS DE LOS SANTOS Y HERRERA

ADOLFO SANTO PINEDA

CIP: 1-709-920

TESIS PRESENTADA COMO UNO DE LOS REQUISITOS PARA OPTAR AL
GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS AGRÍCOLAS CON ÉNFASIS EN MANEJO DE
SUELOS Y AGUA

PANAMÁ, REPÚBLICA DE PANAMÁ

2019

DEDICATORIA.

A mi madre Melia Pineda Palacio, con sus enseñanzas me ha transformado en el hijo luchador en mi corta edad y hacerte la madre más feliz de la familia Santo Pineda Palacio, donde me han enseñado a no darme por vencido, a ser un hombre profesional. A ti madre especialmente dedico cada uno de mis esfuerzos. Esto es para ti.

A mi padre Fidel Santo Abrego, por mostrarme el camino sin condiciones y ser ese padre estricto y comprender que la vida no es fácil como uno desea, durante mis etapas como su hijo le demostré mi pequeña capacidad de superación, siempre di lo mejor de mí.

Le agradezco a todos mis hermanos/as Santo Pineda de finca las 30 de la provincia de Bocas del Toro, por el amor de hermanos y ser un ejemplo de superación.

A mis abuelos Santiago Pineda Itico (Q.E.P.D) y Luciana Palacio (Q.E.P.D) por ser mis padres, demostrarme su amor, haber emigrado de la tierra que los vio nacer de Quebrada Negra de la comarca Ngäbe Buglé y darme su apoyo incondicional durante toda mi vida, por sus oraciones, por mostrarme con su ejemplo que con esfuerzo puede lograrse todo en esta vida.

A mí querida esposa Edilsa Morales Arias, a mis dos hijas Adalis Dayana Santo Morales y Aytiana Edilsa Santo Morales por comprenderme y brindarme su apoyo incondicional en estos años de estudios.

A mis tíos (Q.E.P.D) Marcheno Pineda Palacio, Federico Pineda Palacio, gracias Dios por ponerme a estas personas en mi senda familiar que no me lo esperaba y a todos que no puedo mencionar lo único que les puedo decir es, gracias desde mi humilde corazón.

A los compañeros MSc. Jhon A. Villalaz, MSc. Luis A. Barahona, Lic. Iván Ramos, y a todos mis compañeros de lucha universitaria, por brindarme su amistad, sobre todo por permitirme ser parte de su vida.

AGRADECIMIENTO

Agradezco primeramente a Dios todopoderoso por haberme permitido culminar mi carrera Universitaria de postgrado y maestría y así continuar dándome las oportunidades de superación y prepararme académicamente en distintas ramas de aplicación en ciencias del suelo y aguas.

A la Facultad de Ciencias Agropecuaria sede Las Tablas, por ser el lugar en el que se vieron tantas emociones desde enojos, tristezas, frustraciones, alegrías, cansancio, risas, satisfacciones, desvelos, pero que es la responsable de ir formando en gran parte el carácter del profesional de la ciencia del suelo y otras carreras.

A los asesores, Dr. José E. Villarreal, Dr. Francisco Mora y MSc José Luis García por todo el apoyo y transferencia de conocimientos, por los consejos, por la paciencia para lograr culminar con éxito la tesis de investigación y optar el grado de magíster.

INDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTO	v
ÍNDICE DE TABLA	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvi
ÍNDICE DE ANEXO.....	xix
CAPÍTULO I	xxi
CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS TOTALES EN SUELOS, AGUAS, CULTIVOS AGRÍCOLAS, PASTOS, LECHE, ABONOS (QUÍMICOS Y ORGÁNICOS) Y PRODUCTOS FITOSANITARIOS DE LA CUENCA DEL RIO LA VILLA EN LAS PROVINCIAS DE HERRERA Y LOS SANTOS.....	xxi
RESUMEN	1
ABSTRAC	3
INTRODUCCIÓN.....	5
1 OBJETIVOS.....	7
1.1 OBJETIVO GENERAL	7
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7

2	REVISIÓN DE LITERATURA.....	9
2.1	Suelo.....	9
2.2	Origen de los metales pesados.....	9
2.3	Origen natural.....	10
2.4	Actividad antrópica influencia en contaminación por metales pesados.....	10
2.5	Origen ganadero.	11
2.6	Factores que afectan la disponibilidad de los metales pesados.	11
2.7	El pH.....	12
2.8	Contenido de materia orgánica.....	12
2.9	La Textura.	13
2.10	Contenido y tipo de arcilla.	13
2.11	Potencial redox.	14
2.12	Óxidos de hierro, manganeso y aluminio.....	14
2.13	Otros factores.	14
2.14	Adsorción.	15
2.15	Absorción de metales por las plantas.	16
2.15.1	Los Metales Pesados en la Planta.....	16
2.16	Característica de los Metales.....	17
2.16.1	Arsénico (As).	17
2.16.2	Cadmio (Cd).....	18
2.16.3	El Cromo (Cr).	19
2.16.4	El Cobre (Cu).....	20
2.16.5	Hierro (Fe).....	20

2.16.6	Manganeso (Mn).....	21
2.16.7	Níquel (Ni).....	21
2.16.8	Plomo (Pb).....	22
2.16.9	Zinc (Zn).....	23
2.17	Contaminación por Fertilizantes.....	24
2.17.1	Fertilizantes.....	24
2.17.2	Producto Fitosanitario.....	24
2.18	Metales pesados en leche cruda.....	25
3	MATERIALES Y MÉTODOS.....	26
3.1	Área de Estudio.....	26
3.2	Recolección de muestras.....	28
3.2.1	Diseño del muestreo.....	28
3.2.2	Muestreo de suelos.....	29
3.2.3	Muestreo de aguas.....	31
3.2.4	Muestreo de sedimentos.....	35
3.2.5	Muestreo de Fertilizantes.....	37
3.2.6	Recolección de las muestras de leche cruda.....	38
3.3	Método de análisis en el laboratorio.....	38
3.3.1	Caracterización de los Análisis de laboratorio.....	38
3.3.2	Determinación de los metales pesados.....	38
3.3.3	Determinación de la Textura de los suelos.....	39

3.3.4	Medición de pH del suelo.....	39
3.3.5	Determinación de la concentración total de metales pesados en suelo y sedimentos. 39	
3.3.6	Determinación de metales pesados en aguas.....	40
3.3.7	Determinación de metales pesados en leche cruda.	40
3.3.8	Diseño Experimental.	41
4	RESULTADO Y DISCUSIÓN	42
4.1	Características de los Suelos muestreados en la época lluviosa y seca dentro de la cuenca del río La Villa.	42
4.2	Evaluación del contenido de metales pesados en los suelos - época lluviosa.	45
4.3	Evaluación del contenido de metales pesados en los suelos - época seca.....	45
4.4	Evaluación del contenido total de metales pesados en sedimentos de la cuenca alta, media y baja del río La Villa.	49
4.4.1	El Cobre.....	49
4.4.2	El Manganeso	49
4.4.3	El Cromo.	50
4.4.4	El Arsénico.....	50
4.5	Contenido de metales pesados en aguas.....	54
4.5.1	El Manganeso.....	54
4.5.2	El Zinc.....	55
4.5.3	El Cromo	55
4.5.4	El Cadmio.....	55

4.5.5	Plomo.	56
5	Contenido de metales pesados en Leche cruda de ordeño en cuenca media y baja. 58	
6	Presencia de Metales pesados en productos fitosanitarios.	60
7	Concentración de metales pesados en abonos y fertilizantes.	62
8	Concentración total de metales pesados en cultivos.	64
9	Análisis estadísticos.	65
9.1.1	Análisis de Varianza.....	65
9.1.2	Cobre Total.....	66
9.1.3	Zinc Total.....	66
9.1.4	Hierro Total.....	67
9.1.5	Manganeso Total.....	67
9.1.6	Cromo Total.....	69
9.1.7	Cadmio Total.....	69
9.1.8	Níquel Total.....	70
9.1.9	Plomo Total.....	70
9.1.10	Arsénico Total.....	71
10	CONCLUSIONES.....	73
11	RECOMENDACIONES.....	75
12	BIBLIOGRAFÍA.....	77

13	LEGISLACIÓN.....	84
	CAPITULO II.....	86
	EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE METALES PESADOS EN SUELOS DE USO AGROPECUARIO DENTRO DE LA CUENCA DEL RIO LA VILLA EN LAS PROVINCIAS DE LOS SANTOS Y HERRERA.....	86
1	INTRODUCCION.	87
2	OBJETVIO.....	89
2.1	GENERAL	89
2.2	ESPECÍFICOS	89
3	REVISION DE LITERATURA.....	90
3.1	Origen natural.....	90
3.2	Origen antropogénico.	91
3.3	Origen agropecuario.	91
3.4	Especiación.....	92
3.4.1	Fase 1: Fracción soluble en agua.....	93
3.4.2	Fase 2: Fracción Intercambiable.	94
3.4.3	Fase 3: Fracción ligada al oxido de Mn al oxido Fe amorfo.	94
3.4.4	Fase 4: Fracción ligada al oxido de Fe.	94
3.4.5	Fase 5 Fracción ligada a la materia orgánica.	95
3.4.6	Fase 6 Residual:	95
4	MATERIALES Y METODOS.	96
4.1	Método de Extracción Secuencial aplicado.....	96

4.2	Reactivos y materiales de laboratorio	96
5	RESULTADO Y DISCUSIÓN.....	101
5.1	El Cu.....	101
5.2	El Zn.....	103
5.3	El Fe.	105
5.4	El Mn.....	107
5.5	El Cr.	109
5.6	Cd.	111
5.7	Ni.....	113
5.8	Pb.....	115
5.9	As.....	117
6	CONCLUSIONES.	121
7	BIBLIOGRAFIA.....	123
8	ANEXOS.....	126

ÍNDICE DE TABLA

Tabla 1 Nivel de referencia de metales pesados totales (mgkg^{-1}) en fertilizantes, productos fitosanitarios y abonos	25
Tabla 2 Ubicación geográfica de muestreo de suelos en cuenca del río La Villa en época lluviosa 2016.	30
Tabla 3 Ubicación geográfica de muestreo de suelos en cuenca del río La Villa en época seca 2017.	31
Tabla 4 Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de aguas en cuenca del río La Villa en época lluviosa. Río La Villa, 2016.	34
Tabla 5 Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de aguas en cuenca del río La Villa. Época seca, 2017.	34
Tabla 6 Localización geográfica de los sitios donde se muestrearon los sedimentos en época lluviosa en la cuenca del río La Villa 2016.	36
Tabla 7 Localización geográfica de los sitios donde se muestrearon los sedimentos en época seca en la cuenca del río La Villa 2017	37

Tabla 8 Condiciones instrumentales del método por espectrofotómetro de absorción atómica con llama.....	40
Tabla 9 Propiedad Morfológica y física de suelos de la cuenca del río La Villa. Época lluviosa y seca, 2016-2017.....	44
Tabla 10 Concentración total de metales pesados en suelos en época lluviosa. Cuenca río La Villa. 2016.....	47
Tabla 11 Concentración total de metales pesados en suelos en época seca. Cuenca río La Villa. 2017.....	48
Tabla 12 Concentración total de metales pesados en sedimentos-época lluviosa. Cuenca río La Villa. 2016.....	52
Tabla 13 Concentración total de metales pesados en sedimentos-época seca. Cuenca río La Villa. 2017.....	53
Tabla 14 Concentración total de metales pesados en aguas de la cuenca del río La Villa. Época lluviosa. 2016.....	57
Tabla 15 Concentración total de metales pesados en aguas de la cuenca del río La Villa. Época Seca. 2017.....	57
Tabla 16 Determinación de metales pesados totales en leche cruda en la cuenca media y baja del río La Villa. 2017.....	59
Tabla 17 Concentración total de metales pesados en productos fitosanitarios de uso agrícola	61
Tabla 18 Concentración total de metales pesados en abonos y fertilizantes.....	62
Tabla 19 Contenido total de metales pesados para los principales cultivos. Cuenca río La Villa. 2016-2017.....	64
Tabla 20 Análisis de varianza del contenido de Cu.....	66

Tabla 21 Análisis de varianza del contenido de Zn.....	66
Tabla 22 Análisis de varianza del contenido de Fe	67
Tabla 23 Análisis de varianza del contenido de Mn.....	68
Tabla 24 Análisis de varianza del contenido de Cr	69
Tabla 25 Análisis de varianza del contenido de Cd.....	69
Tabla 26 Análisis de varianza del contenido de Ni	70
Tabla 27 Análisis de varianza del contenido de Pb	71
Tabla 28 Análisis de varianza del contenido de As.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1. 1 Puntos de muestreos de las cuencas altas, media y baja de río La Villa.....	28
Figura 1.2 Muestreo de suelos.....	29
Figura 1. 3 Puntos de muestreo de suelos de las cuencas altas, media y baja del rio La Villa de época lluviosa y seca 2016-20017	30
Figura 1. 4 Muestreo de aguas en el Río La Villa en época seca y lluviosa.	33
Figura 1. 5 Puntos de muestreo de agua de la cuenca Alta, Media y Baja de río La Villa 2016-2017.....	33
Figura 1.6 Puntos de muestreo de sedimentos de la Cuenca Alta, Media y Baja del Río La Villa 2016-2017.....	36

CAPITULO II

Figura 2. 1 Balanza de precisión marca OHAUS Adventurer.....	97
Figura 2. 2 Centrifuga Universal 320	98
Figura 2. 3 Plato Caliente Agitador.....	98
Figura 2. 4 Reactivo para la extracción de los metales pesados.....	99
Figura 2. 5 Espectrofotómetro de absorción atómica de fuente continua modelo contrAA 300.....	99
Figura 2. 6 Esquema de extracción secuencial de Keller y Vedy (1994).....	100
Figura 2. 7 Fraccionamiento de Cu en época lluviosa.....	102
Figura 2. 8 Fraccionamiento de Cu en época seca	102
Figura 2. 9 Fraccionamiento de Zn en época lluviosa.....	104
Figura 2. 10 Fraccionamiento de Zn en época seca.....	104
Figura 2. 11 Fraccionamiento de Fe en época lluviosa	106
Figura 2. 12 Fraccionamiento de Fe en época seca.	106
Figura 2. 13 Fraccionamiento de Mn en época lluviosa.....	108
Figura 2. 14 Fraccionamiento de Mn en época seca.	108
Figura 2. 15 Fraccionamiento de Cr en época lluviosa.	110
Figura 2. 16 Fraccionamiento de Cr en época seca.	110
Figura 2. 17 Fraccionamiento de Cd en época lluviosa.....	112
Figura 2. 18 Fraccionamiento de Cd en época seca.	112

Figura 2. 19 Fraccionamiento de Ni en época lluviosa	114
Figura 2. 20 Fraccionamiento de Ni en época seca.	114
Figura 2. 21 Fraccionamiento de Pb en época lluviosa.	116
Figura 2. 22 Fraccionamiento de Pb en época seca.....	116
Figura 2. 23 Fraccionamiento de As en época lluviosa.....	120
Figura 2. 24 Fraccionamiento de As en época seca.....	120

ÍNDICE DE ANEXO.

Anexo 1 Correlación de época lluviosa.....	127
Anexo 2 Correlación de época seca.....	128
Anexo 3 Correlación de muestras de suelos.....	129
Anexo 4 Correlación de muestras de sedimentos.....	130
Anexo 5 Correlación de la cueca alta.....	131
Anexo 6 Correlación de la cuenca media.....	132
Anexo 7 Correlación de la cuenca baja.....	133
Anexo 8 Correlación de época lluviosa de muestras de agua.....	134
Anexo 9 Correlación de época seca de muestras de aguas.....	135
Anexo 10 Correlación de la cuenca alta de muestras de agua.....	136
Anexo 11 Correlación de la cuenca media de muestras de aguas.....	137
Anexo 12 Correlación de cuenca baja de muestras de aguas.....	138

Anexo 13 Comparación de medias de Cu por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.....	139
Anexo 14 Comparación de medias de Zn por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.....	140
Anexo 15 Comparación de medias de Fe por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.....	141
Anexo 16 Comparación de medias de Mn por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.....	142
Anexo 17 Comparación de medias de Cr por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.....	143
Anexo 18 Comparación de medias de Cd por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.....	144
Anexo 19 Comparación de medias de Ni por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.....	145
Anexo 20 Comparación de medias de Pb por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.....	146
Anexo 21 Comparación de medias de As por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.....	147

CAPÍTULO I

**CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS TOTALES EN SUELOS,
AGUAS, CULTIVOS AGRÍCOLAS, PASTOS, LECHE, ABONOS (QUÍMICOS
Y ORGÁNICOS) Y PRODUCTOS FITOSANITARIOS DE LA CUENCA DEL
RIO LA VILLA EN LAS PROVINCIAS DE HERRERA Y LOS SANTOS**

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue determinar los metales pesados en la cuenca N° 128 del Rio la Villa de las provincias de Herrera y los Santos en la cuenca alta, media y baja de actividad principal agrícola intensiva y ganadera durante los meses de octubre (época lluviosa) 2016 y marzo (época seca) 2017 en los cuales se recolectaron 40 muestras de suelo y sedimentos, 22 muestras de aguas, las cuales fueron procesadas y analizadas según la metodología de análisis del laboratorio del IDIAP para determinar las concentraciones totales y cuantificar los niveles en suelos, sedimentos, aguas, a su vez se realizaron muestreos en fincas de productores donde se extrajo muestras de los principales cultivos de la zona como pastos, melón, sandía, tomate, ají, maíz, café, follaje de caña de azúcar, poroto y muestras de leche y heces de bovino y productos fitosanitario como herbicidas y fungicida más utilizados dentro de la zona. Se realizó una digestión acida con HNO_3 y HCL (agua regia) para su posterior lectura como (cadmio, níquel, cobre, hierro, manganeso, cinc, plomo, arsénico, cromo) donde se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica (contrAA 300) aire/acetileno de fuente continua. Todas las muestras de cultivos colectadas presentaron altos valores de Cu, Cr, Cd, As. En el agua había altas concentraciones de Cd, Cr, Mn, Zn y Pb. En leche muestreada los resultados arrojaron altas concentraciones de As en la cuenca media y baja. En los productos fitosanitario como herbicidas y fungicidas los valores de Cu, Zn, Ni y Cr sobrepasaron los límites permitidos. En Panamá no existen registros que muestren estudios de metales pesados en suelos, aguas naturales, leche, entre otros, ni normas o leyes que regulen los niveles máximos permitidos para establecer el riesgo a la salud y medio ambiente.

Se realizó el estudio de fraccionamiento secuencial sucesivas de metales pesados acorde con la metodología propuesta por Keller y Vedy, con el propósito de determinar la

distribución de movilidad de Cu, Zn, Fe, Mn, Cr, Cd, Ni, Pb y As, en qué fases se encontraban asociados: soluble en agua, intercambiable, ligada al óxido de Mn y Fe, ligada al óxido de Fe, ligada a la Materia orgánica y residual, en muestras de suelos de uso agrícola y sedimentos del río La Villa en época lluviosa y seca de la cuenca alta, media y baja con el fin de evaluar el riesgo ambiental en que se encuentra debido a las actividades antrópicas. En los resultados obtenidos el Cu, Zn, Fe, Mn y Cr mostraron una alta proporción en la fracción residual, seguido por la fracción de la materia orgánica y por último ligada al óxido de Hierro. Se observa la tendencia a diferentes fases en la liberación de los metales como el Cd, Pb, y As muy influenciada en la fracción soluble, intercambiable y al comparar las medias por T de Student se obtuvo que hay probabilidad significativa de que su concentración aumente en el futuro.

Palabras clave: Metales pesados, cuenca, Suelos, sedimentos, Fraccionamiento.

ABSTRAC

The objective of this work is to determine the heavy metals in the basin N ° 128 of the Rio la Villa of the province of Herrera and Los Santos in the high, medium, low basin of main intensive agricultural and livestock activity during the months of October (time rainy season) 2016 and March (dry season) 2017 in which 40 soil and sediment samples were collected 22 water samples and which were processed and analyzed using the IDIAP laboratory method to determine totals and quantify grade levels of detection in soils, sediments, waters and at the same time samplings were carried out in farms of producers where samples of certain plants cultivated in the area were extracted such as (pastures, melon, watermelon, tomato, chili, corn, coffee, sugar cane foliage , bean) and samples of bovine milk and feces and phytosanitary products such as the herbicide and fungicide most used within the area, and its determination followed by acid digestion with HNO₃ and HCL (royal water) for later reading such as (cadmium, nickel, copper, iron, manganese, zinc, lead, arsenic, chromium) where an atomic absorption spectrophotometer (contrAA 300) air / acetylene was used. All samples of collected crops showed high values of Cu, Cr, Cd, As. In the water there were high concentrations of Cd, Cr, Mn, Zn and Pb. In sampled milk the results showed high concentrations of As in the middle, lower basin. The phytosanitary products analyzed as the herbicide and fungicide values of Cu, Zn, Ni and Cr exceed the limits allowed. In Panama there is no record that shows studies of heavy metals in soils, natural waters, milk, among others, nor norms or laws that regulate the maximum levels allowed for health and environmental risk.

The sequential fractionation study according to Keller and Vedy 1994 was carried out with the present study in determining the mobility distribution of Cu, Zn, Fe, Mn, Cr,

Cd, Ni, Pb and As in what different phases it is, (water soluble, interchangeable, bound to the oxide of Mn and Fe, linked to the oxide of Fe, linked to the MO and residual), of different heavy metals in samples of soils for agricultural use and sediments of the rainy and dry season trawler of the upper, middle and lower watersheds of the La Villa rivers in order to assess the environmental impact of anthropic activities. In the results obtained from Cu, Zn, Fe, Mn and Cr they showed a high proportion in the residual fraction, following in fraction of the organic matter and finally bound to the Iron oxide and the tendencies at different phases in the release of metals such as Cd, Pb, and As are influenced in the soluble, interchangeable fraction and when comparing the means by Student's T the probability increases in the future.

Keywords: Heavy metals, basin, Soils, sediments, environmental risk.

INTRODUCCIÓN.

En nuestro país con la reciente creación del Ministerio del Ambiente se hace necesario realizar estudios de suelos para poder determinar los contenidos biodisponibles de metales presentes en los suelos de producción agrícolas, con fines de valorar la contaminación de suelos por estos metales y así establecer niveles de referencia como base científica e investigativa útil en el ámbito agrícola y ambiental.

La presencia de metales pesados en el medio ambiente es una gran amenaza para los seres humanos (Zhang et al. 2012), La toxicidad de este es un problema generalizado que aparte de afectar al medio ambiente, también lo hace a todos los seres vivos (Siddiqui et al. 2012). Las concentraciones de estos metales en el ambiente se debe mayormente a las actividades antropogénicas desarrollada por el hombre y que cada día son más altas y que conllevan a una problemática debido a que tienen un potencial tóxico con efectos nocivos a la salud humana al igual que desequilibrio ecológico ambiental.

En Panamá existen alrededor de 6,808 productores de leche, después de la producción de carne, es una de las actividades más representativas de la ganadería cuya mayoría se localiza

en las provincias de Herrera y Los Santos, donde se concentra el 63% del total nacional y representa uno de los alimentos de mayor consumo por la población y la distribución porcentual de productores de leche a nivel nacional (MIDA 2004).

Los cultivos agrícolas representan un componente elemental en la producción de alimentos en Panamá. Se ha importado un total de 126,648 toneladas (INEC, 2013) de fertilizantes químicos sintéticos por la demanda de la capacidad de producción de las tierras agrícolas y una importación de productos fitosanitarios al país para el año 2013 de un volumen de 8.497 toneladas de productos formulados.

Los metales pesados pueden ingresar a los agro-ecosistemas por procesos geogénicos (origen natural o antropogénicos). Los metales pesados de origen antropogénico provienen del uso de fertilizantes, enmiendas orgánicas, residuos domiciliarios e industriales, agua de riego y deposición atmosférica (Kabata-Pendias, 2004; He et al., 2005).

Este trabajo tuvo como objetivo conocer los niveles de concentración de metales pesados en suelos, aguas naturales, cultivos agrícolas, leche, pastos y a su vez comparar con las normas europeas y normas propuestas por Panamá en calidad ambiental de suelos para diversos usos (ANAM 2007, Anteproyecto)

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Conocer los niveles de concentración total de metales pesados en suelos de uso agrícola y pecuario de la cuenca alta, media y baja del río La Villa en época lluviosa y seca.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la concentración de metales pesados en frutas, granos, hortalizas, pastos y leche en zonas de importancia en producción agropecuaria y compararla con los niveles considerados aceptables por las normas existentes en Panamá de la ANAM, EPA de los USA y de la UE.

- Determinar y evaluar el contenido de metales pesados existentes en los abonos orgánicos, fertilizantes sintéticos y agroquímicos comúnmente utilizados por los productores del área de la cuenca alta, media y baja del río La Villa.
- Determinar la concentración total de metales pesados en suelos y sedimentos en las cuencas alta, media y baja del río La Villa
- Determinar la concentración de metales pesados presentes en las aguas del río La Villa.

2 REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 Suelo.

Es un recurso natural que corresponde a la capa superior de la corteza terrestre, contiene agua y elementos nutritivos que los seres vivos utilizan. Es vital, para el hombre, para la producción de alimentos, la crianza de animales, la plantación de árboles, para la obtención de agua y de algunos recursos minerales, entre otras (PORTA et al. 1994).

2.2 Origen de los metales pesados

Por su origen los metales pesados y elementos traza son de importancia en el ambiente por su trascendencia en la contaminación de los suelos y, por tanto, de cultivos agrícolas. Pueden ser de naturaleza geogénica con origen natural o antropogénica. Se habla de origen natural cuando los contenidos de metales se atribuyen a la composición de los distintos minerales presentes en el suelo. Los metales son de origen antrópico cuando sus

concentraciones son mayores a las correspondientes a su composición geoquímica y son el resultado de las actividades del hombre por actividades industrial, en mineras y agrícolas (USEPA, 1993).

2.3 Origen natural.

En principio, los contenidos de metales en suelos son debidos a la meteorización del material originario. Además, la erosión de los minerales provocada por el viento y la lluvia, y la descomposición de las rocas, son los principales procesos naturales por los cuales los metales pueden incorporarse al ciclo hidrológico. La liberación de cationes de una roca por meteorización depende de diferentes parámetros como clima, topografía, permeabilidad, tiempo, y actividad biológica, particularmente de los microorganismos (Galán y Romero, 2008).

2.4 Actividad antrópica influencia en contaminación por metales pesados

Las actividades humanas han ejercido un efecto considerable en la concentración y movilidad de los metales en suelos. Las causas de contaminación por elementos traza en los suelos son diversas (C.M.A.J.A, 1999).

El grupo de metales pesados está conformado por 38 elementos, pero generalmente son 12 lo más comunes y que son descargados, como parte de una serie de residuos, al medio ambiente a saber; Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Pb, Sn, Zn y Cd (USEPA, 1993)

Las actividades agrícolas, principalmente, el riego, el uso de fertilizantes inorgánicos, pesticidas, estiércol, enmiendas y, la aplicación de lodos residuales de depuradoras, incorporan

al suelo diferentes cantidades de metales pesados. El uso de plaguicidas y fertilizantes implica la introducción en el medio de metales pesados presentes en éstos, bien como principios activos o como impurezas (Zn, Cd y Pb). Las aguas de riego cargadas de estos elementos pueden llegar a los sistemas fluviales, siendo ésta una de las principales fuentes de contaminación. Los metales se acumulan en los suelos agrícolas pudiendo ser absorbidos por las plantas, aunque haya pasado un largo período de tiempo después de su aplicación como fertilizante (Gimeno-García et al. 1999; Gil et al. 2004; Ekosse et al. 2006). Los fertilizantes fosfatados son los más contaminantes y el contenido de metales pesados en estos, depende del origen de las fosforitas utilizadas para su fabricación. Los fertilizantes minerales completos (N, P, K) pueden llegar a tener una concentración de plomo de 444 mg kg^{-1} (Gimeno- García, 1993).

2.5 Origen ganadero.

Se considera como origen ganadero debido a los desechos de los animales y de las aguas de lavado de establos y granjas. La concentración de estos elementos en dichos materiales es variable y depende del tipo de ganado del que se trate, de la edad del animal, tipo de dieta, tipo de establo, e incluso del manejo de los desechos (Adriano, 1986).

2.6 Factores que afectan la disponibilidad de los metales pesados.

Los factores que afectan la concentración de los metales en la solución suelo afectan su disponibilidad, por lo tanto, ésta depende de la naturaleza del metal, de la interacción con los coloides del suelo, de las propiedades del suelo y del tiempo de contacto del suelo con el

metal (Naidu et al. 2003). Los principales factores del suelo que controlan la solubilidad y potencial disponibilidad de los metales en el suelo son pH, potencial redox, textura, contenido y tipo de arcilla, materia orgánica, óxidos de Fe y Mn , la presencia de cationes y aniones en solución (Rieuwerts et al. 1998; Reichman, 2002; Silveira et al. 2003; Basta, 2004).

2.7 El pH.

El pH del suelo es considerado uno de los principales factores que afecta la disponibilidad de la mayoría de los metales pesados al afectar el equilibrio entre la especiación metálica, solubilidad, adsorción e intercambio de iones en el suelo (McBride et al. 1997; Kabata-Pendias, 2000; Reichman, 2002). Además, afecta el ingreso del metal a las raíces de las plantas (Rieuwerts et al. 1998). Con excepción del Mo, Se y As, la biodisponibilidad de los metales pesados disminuye con el aumento del pH del suelo debido a su precipitación como hidróxidos insolubles, carbonatos y complejos orgánicos (Basta y Tabatabai, 1992; Alloway, 1995; Silveira et al. 2003). En suelos ácidos, se produce una competencia de los iones de H^+ con los cationes metálicos por los sitios de intercambio, produciéndose desorción de los metales pesados, aumentando su concentración en la solución suelo y su biodisponibilidad (Alloway, 1995).

2.8 Contenido de materia orgánica

La materia orgánica del suelo tiene gran cantidad de grupos funcionales (COO^- , OH , $C=C$, $COOH$, SH , $COOH$) que adsorben los iones metálicos debido a su alta afinidad, formando complejos estables con ellos (González, 1993; 1995; Yin et al. 1996; Kabata-Pendias

y Pendias, 2000; Reichman, 2002). En general, las plantas no absorben complejos metálicos grandes por lo que su biodisponibilidad disminuye, sin embargo, pueden existir compuestos orgánicos solubles asociados a los metales pesados (Alloway, 1995).

2.9 La Textura.

El tamaño de las partículas del suelo es un parámetro importante, ya que los metales pesados están asociados a las partículas más pequeñas de éstos, las arcillas, que poseen carga negativa en la superficie, y debido a su gran área superficial con relación a su volumen son altamente reactivas y pueden intercambiar cationes (Doménech, 1997).

2.10 Contenido y tipo de arcilla.

La mayor parte de las arcillas se caracterizan por tener cargas eléctricas, principalmente negativas, en su superficie que son responsables de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del suelo, constituyendo un freno al movimiento de los cationes metálicos en la solución del suelo, de esta forma los metales permanecen por más tiempo en el suelo y disminuyen su solubilidad y biodisponibilidad (Kabata-Pendias, 2000). El tipo de arcilla afecta la CIC y el grado de retención de los cationes metálicos en el suelo; por ejemplo, las arcillas montmorilloníticas tienen la mayor capacidad de retención para el Cu y el Cd y las candíticas presentan la menor capacidad de retención (González, 1995).

2.11 Potencial redox.

La condición redox afecta el tipo de especies de metales en la solución suelo alterando su solubilidad (Patrick y Jugsujinda, 1992; Kabata-Pendias, 2000). En los suelos compactados e inundados, que tienen poca aireación, se ven favorecidas las condiciones de reducción, incrementando la biodisponibilidad de algunos metales como Mn, Cd, Cu, Cr y Zn y aumentando su toxicidad (Kabata-Pendias, 2000; Reichman, 2002).

2.12 Óxidos de hierro, manganeso y aluminio.

Los óxidos hidratados de Fe, Mn y Al adsorben metales pesados en forma específica y determinan su biodisponibilidad (Sposito, 1986; Miller et al. 1987). Los óxidos también pueden co-precipitar a los iones metálicos (Martínez y McBride, 1998). La retención de metales en los óxidos es altamente dependiente del pH (Basta, 2005) y aparentemente de las condiciones de oxido-reducción del suelo, ya que en condiciones reductoras hay mayor disolución de los óxidos (Rieuwerts et al. 1998). Recientemente se ha demostrado que los óxidos de Fe y Mn tienen mayor capacidad de adsorción de metales pesados que los óxidos de Al y otros minerales de arcilla (Basta, 2005). A menor grado de cristalinidad, los óxidos de Fe, Mn y Al tienen mayor adsorción de metales pesados en el suelo (Basta, 2004).

2.13 Otros factores.

Hay otros factores que afectan la solubilidad de los metales en el suelo y su biodisponibilidad para las plantas. La actividad de las raíces afecta la biodisponibilidad al bajar

el pH de la rizosfera. Al exudar ácidos orgánicos se solubilizan los metales y su absorción por las plantas aumenta (Krishnamurti et al. 1997; Esteban, et al. 2003). Los exudados orgánicos de las raíces también pueden actuar como agentes complejantes de los metales y pueden movilizar los metales adsorbidos a la solución suelo (Krishnamurti et al. 1997).

2.14 Adsorción.

La adsorción de metales por el suelo es un mecanismo importante que afecta el movimiento y destino del metal. Los metales pesados pueden ser adsorbidos por la superficie de los coloides del suelo a través de adsorción no específica y adsorción específica. La adsorción no específica es la adsorción de cationes por el suelo, que se caracteriza porque el ión es atraído electrostáticamente por las superficies cargadas de la fracción coloidal del suelo, sin que haya una dependencia de configuración electrónica con el grupo funcional de la superficie del suelo, formando complejos llamados de esfera externa (Sposito, 1989; Golberg, 2000; Silva, 2004). La cantidad de iones que pueden ser adsorbidos de forma intercambiable en el suelo es función de la capacidad de intercambio catiónico. En la mayoría de los casos existe selectividad o preferencia de un catión por otro, siendo un proceso competitivo y reversible (Silva, 2004). Hay suelos que adsorben determinados cationes en concentraciones superiores a su capacidad de intercambio catiónico (Alloway, 1995; Phillips, 1999). Se produce una adsorción específica en que los metales son removidos de la solución del suelo y retenidos en la superficie de los coloides formando moléculas estables, llamadas complejos de esfera interna. Este mecanismo muchas veces no es reversible (Silveira et al. 2003). La adsorción específica se produce por la mayor afinidad de algunos cationes metálicos por un

sitio particular de adsorción. Los metales son adsorbidos específicamente en cierto orden de preferencia, por ejemplo, $Cd < Zn < Cu < Pb$ (Alloway, 1995; Rieuwerts et al. 1998).

2.15 Absorción de metales por las plantas.

La absorción de elementos traza por las raíces ocurre mediante procesos pasivo y activo. En el proceso pasivo los iones ingresan a la raíz hasta la endodermis desde la solución externa por un gradiente de concentración sin gasto de energía. La absorción activa requiere de un gasto de energía metabólica para ingresar los iones contra un gradiente químico (Kabata – Pendias, 2000).

La absorción de metales pesados por las plantas desde el suelo depende de la demanda (absorción) y del aporte del suelo (concentración en la solución suelo). Para los metales pesados la extracción por las plantas esta frecuentemente limitada por la cantidad disponible en la solución suelo. La absorción del elemento desde la solución suelo en la superficie de la raíz, se puede describir con el modelo cinético de la reacción de Michaelis Menten (Barber, 1995; Van Leeuwen, 1999; Seuntjens et al. 2004; Chen et al. 2007).

2.15.1 Los Metales Pesados en la Planta.

La mayoría de los elementos de la tabla periódica se pueden encontrar en los tejidos vegetales siempre que se cuente con métodos analíticos suficientes sensibles para detectarlos (Markert, 1993). Hojas y raíces no pueden rechazar la absorción de elementos del medio si estos están disponibles en la forma química apropiada así están presentes en la planta son

capaces de absorber elementos que no son frecuentes en los suelos como los actínidos (Shaw y Bell, 1994).

Al margen que se sean esenciales, o por el contrario resulten tóxicos, los elementos presentes en concentraciones bajas se denominan normalmente “elementos traza” (Bargagli 1998), utiliza este término para todo aquellos elementos cuya concentración en la planta es menor que 0.1% (1000 mg kg^{-1}) sin embargo, otros autores establecen un límite muchos más bajos 0.001% (Adriano, 1986)

2.16 Característica de los Metales

El término metal pesado se aplica a aquellos elementos con una densidad superior a 6 g cm^{-3} , cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo los alcalinos y los alcalinotérreos) (Davies, 1980; Tiller, 1989; Alloway, 1990; Cala, 1998). Dado que este concepto se relaciona con elementos tóxicos y contaminantes, suele adoptarse la denominación de elemento o metal traza para hacer referencia a todos los elementos presentes en el medio ambiente en un rango de concentración entre $0.01\text{-}100 \text{ mg kg}^{-1}$ (Jenkins y Gareth, 1980; Alloway, 1990), donde se incluyen tanto elementos esenciales como contaminantes.

2.16.1 Arsénico (As).

La estimación reciente de As en suelos globales es de 5.0 mg kg^{-1} (Koljonen, 1992). Las muestras de suelo de Suecia contienen As en el rango de $0.4\text{-}10.5 \text{ mg kg}^{-1}$, a un valor promedio de 3.9 mg kg^{-1} (Eriksson 2001). Se informa que la media geométrica para As en materiales

superficiales de los EE. UU. Es de $5,8 \text{ mgkg}^{-1}$ (Shacklette et al. Vide Kabata-Pendias y Pendias 2001). Los Chernozems de Siberia occidental contienen concentraciones de As de 18 a 32 mgkg^{-1} , de los cuales hasta el 90% está fuertemente fijado por la fracción granulométrica fina (Ilyin y Konarbayeva, 1995). El rango de As en los suelos de Polonia es de $0.9\text{-}3.4 \text{ mgkg}^{-1}$, con los valores más altos en suelos derivados de lutitas. Sin embargo, la concentración de As por encima de 650 mgkg^{-1} también ha sido reportada en suelos contaminados de algunas regiones industriales de Polonia (Kabata-Pendias y Pendias 1999). En otras regiones de Europa (p. Ej., Kärnten, Austria), las concentraciones en los suelos también son muy elevadas y oscilan entre 100 y 115 mg kg^{-1} (Göd, 1994; Göd y Heiss 1996). Debido a la liberación de As de fuentes industriales y en áreas mineras, su concentración en los suelos puede alcanzar 20000 mgkg^{-1} (Smith et al. 1998).

2.16.2 Cadmio (Cd).

El Cd puede encontrarse en rocas sedimentarias y magmáticas (en una concentración inferior a $0,3 \text{ mgkg}^{-1}$), el óxido y el sulfuro de Cd son relativamente insolubles, mientras que el cloruro y el sulfato son solubles y tiende a acumularse en depósitos de arcilla y está relacionado geoquímicamente con el Zn, Pb y el Cu. La adsorción de Cd en suelos se incrementa con la alcalinidad, por tanto, su biodisponibilidad aumenta a pH ácido y se sabe que cuando se presenta en concentraciones superiores a $0,5 \text{ mgkg}^{-1}$, se ha producido un impacto antrópico (Kabata – Pendias y Pendias, 1984; Andreu, 1991).

2.16.3 El Cromo (Cr).

El Cr se encuentra de forma natural en todas las rocas, principalmente en las rocas básicas y ultrabásicas. En areniscas y calizas su contenido puede variar entre 100 y 110 mgkg^{-1} (Turekian y Wedepohl, 1961; Andreu, 1991). El Cr (VI) es de origen industrial, aunque también puede encontrarse en acuíferos poco profundos con condiciones aeróbicas y es mucho más tóxico que el Cr (III), puesto que es más soluble. En el suelo, se suele encontrar en estado reducido, en forma de Cr_2O_3 . En condiciones oxidantes y a pH superiores a 4, podemos encontrar cromo hexavalente en el suelo. En suelos ácidos con poca materia orgánica como los arenosoles, el Cr (VI) es oxidado rápidamente a Cr (III), por tanto, son los suelos básicos (ej. regosoles) los que generan mayor toxicidad. La solubilidad del Cr (III) depende del pH; a pH inferiores a 4, la solubilidad disminuye y, precipita a pH de 5,5 (Kovda, 1964; Andreu, 1991).

El Cr es un componente de los fertilizantes fosfatados y plaguicidas, se utiliza en la industria textil y curtido de pieles, en las fundiciones de metales y acabados metálicos, en baterías y acumuladores, en la industria galvánica, química y farmacéutica, en la industria de alimentos, en la fabricación de papel y puede estar presente en las aguas residuales sin depurar (Galán y Romero, 2008).

En general, el cromo se absorbe por vía respiratoria y gastrointestinal. Los compuestos de Cr (VI) son muy tóxicos y pueden producir erupciones cutáneas, úlceras, dermatitis y reacciones alérgicas de localización bronquial y dérmica (USEPA, 2005b, 2007a). La IARC (2012) ha determinado que el Cr (VI) en el aire es carcinógeno para seres humanos y en el agua, se ha observado un aumento de tumores estomacales.

2.16.4 El Cobre (Cu)

El Cu se encuentra en todas las rocas, principalmente en intrusivas básicas e intermedias. En el suelo puede sufrir procesos de adsorción, oclusión y coprecipitación, puede formar complejos y quelatos orgánicos o ser fijado por los microorganismos, en general, tiene una movilidad baja (De Haan y Zwerman, 1978; Kabata – Pendias y Pendias, 1984; Andreu, 1991).

Se utiliza en la fabricación de equipos eléctricos, formando aleaciones con otros metales y algunas de sus sales se usan como pesticidas (US EPA, 2007a).

El Cu es un nutriente esencial para animales, seres humanos y plantas, donde actúa como estabilizador de la clorofila, impidiendo su degradación precoz (Kabata – Pendias y Pendias, 1984).

Se absorbe por vía digestivas y se distribuye por todo el organismo almacenándose en el hígado, corazón, riñones y músculos. Los compuestos solubles son los más peligrosos para la salud, la intoxicación por cobre puede provocar vómitos, hemólisis, molestias hepáticas y renales. La enfermedad de Wilson está provocada por la intoxicación endógena de cobre y consiste en una degeneración hepatolenticular donde este elemento se almacena en el hígado, pudiendo afectar a los ganglios (US EPA, 2007a).

2.16.5 Hierro (Fe).

Es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Este metal es un buen agente reductor y dependiendo de las condiciones, puede oxidarse hasta el estado 2^+ , 3^+ o 6^+ . En la mayor parte de los compuestos de hierro está presente el ion ferroso, hierro (II), o el ion férrico, hierro (III), como una unidad distinta. El ion férrico, por razón de su alta carga (3^+) y

su tamaño pequeño, tiene una fuerte tendencia a capturar aniones. Los dos principales minerales son la hematita, Fe_2O_3 , y la limonita, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Además de otros minerales como las piritas, FeS_2 , y la cromita, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.

2.16.6 Manganeso (Mn).

El contenido de Mn en los suelos es muy diverso y varía aproximadamente de 10 a 9000 mg kg^{-1} la variación de los contenidos de Mn en los suelos superficiales rara vez se correlaciona con la clasificación del suelo, pero se asocia positivamente con los contenidos de arcilla. Sin embargo, los niveles más altos de Mn a menudo se encuentran en suelos derivados de rocas máficas, en suelos ricos en Fe y/o materia orgánica y en suelos de regiones climáticas áridas o semiáridas. Es uno de los metales de transición del primer periodo largo de la tabla periódica. El Mn es un metal bastante reactivo. En sus muchos compuestos, presenta estados de oxidación de 1^+ hasta de 7^+ . Los estados de oxidación más comunes son 2^+ , 4^+ y 7^+ .

2.16.7 Níquel (Ni).

Está presente en todas las rocas, su concentración es mayor en las rocas ultrabásicas, disminuyendo cuanto más ácida sea la roca. En suelos desarrollados a partir de rocas básicas o volcánicas y con alto contenido en arcilla y materia orgánica, se presenta en grandes concentraciones. Puede formar quelatos con la materia orgánica muy solubles, estar presente en óxidos amorfos y quedar adsorbido por las arcillas (Davies, 1980; Andreu, 1991). La aplicación de cal, fosfatos y materia orgánica, previenen la transferencia a la vegetación (Kabata – Pendias y Pendias, 1984; Andreu, 1991). La distribución de Ni entre la fase sólida

y la solución del suelo depende fundamentalmente del pH, pero también influyen otros factores como el contenido de arcilla y la cantidad de óxidos de hierro y manganeso. La solubilidad de este elemento se incrementa con la disminución del pH (EPA, 2007b).

El efecto adverso más común a la exposición al Ni es una reacción alérgica. Aproximadamente, entre el 10 y el 15% de la población es sensible al Ni (US EPA, 2007b).

El Ni es también un elemento esencial para el metabolismo de las plantas, aun cuando éstas requieren menos de 0.001 mg kg^{-1} de peso seco (Mahler, 2003).

2.16.8 Plomo (Pb)

El Pb se encuentra en las rocas magmáticas y sedimentos arcillosos en una concentración de entre 10 y 40 mg kg^{-1} , en las rocas intrusivas y sedimentos calcáreos está presente por debajo de 10 mg kg^{-1} . También puede formar compuestos con la materia orgánica y las arcillas los cuales limitan la movilidad de este elemento. La biodisponibilidad del Pb es mayor en suelos arenosos ácidos y con bajo contenido en materia orgánica; por encima de un pH de 5.0 se forman complejos organometálicos de Pb. Sólo una pequeña fracción del Pb en suelos contaminados aparece como compuesto soluble en agua ($0,02 - 1\%$). Las emisiones volcánicas, el humo de incendios forestales y en menor medida, los aerosoles de sales marinas, son algunas de las fuentes naturales de Pb (Andreu, 1991; Galán y Romero, 2008).

En seres humanos, provoca la enfermedad de saturnismo que consiste en la alteración de la biosíntesis de hemoglobina, bloqueo del transporte de oxígeno y anemia, puede producir daños en el cerebro (neurotóxico) y en los riñones, alteraciones en el comportamiento (agresividad, disminución de la capacidad de aprendizaje de los niños), disminución de la calidad del espermatozoides, abortos y descalcificación de los huesos al intercambiarse por el Ca^{+2}

óseo. A dosis elevadas puede provocar encefalopatías, parálisis y muerte. La principal vía de exposición para la población es la ingesta y la segunda la inhalatoria (US EPA, 2005c).

2.16.9 Zinc (Zn).

El Zn se encuentra principalmente en las rocas magmáticas. Tiende a sustituir al Mg^{+2} en los silicatos, también quedar adsorbido por la materia orgánica (formando complejos de Zn con ligandos orgánicos) y las arcillas. Está fuertemente relacionado con la presencia de plomo y cadmio, siendo muy posible que los tres elementos estén presentes cuando se detectan problemas con uno de ellos (Porta et al. 2003). A pH inferiores a 7 el Zn se encuentra en estado iónico (Zn^{+2}) y por tanto, biodisponible. Por encima de un $pH > 7.7$ precipita como hidróxido, carbonato o sulfuro, por tanto, su movilidad/solubilidad disminuye conforme aumenta el pH. Comparado con el contenido total de Zn en los suelos, la concentración presente en la fase acuosa del suelo es baja. Además de la solubilidad y el pH, otros factores que influyen en la biodisponibilidad del Zn son: la humedad, el contenido en arcillas y materia orgánica, la concentración total de Zn en el suelo, la actividad microbiana y las interacciones con otros macro- y micronutrientes (US EPA, 2007c).

2.17 Contaminación por Fertilizantes.

2.17.1 Fertilizantes.

El uso de los fertilizantes implica la introducción en el medio de metales pesados presentes activos o como impurezas principalmente (Zn, Cd y Pb). Las aguas de riego cargadas de estos elementos pueden llegar a los sistemas fluviales, siendo ésta una de las principales fuentes de contaminación. Los metales se acumulan en los suelos agrícolas pudiendo ser absorbidos por las plantas, aunque haya pasado un largo período de tiempo después de su aplicación como fertilizante (Gimeno-García et al. 1999; Gil et al. 2004; Ekosse et al. 2006). Los fertilizantes fosfatados son los más contaminantes y el contenido de metales pesados en éstos, depende del origen de las fosforitas (apatitas) utilizadas para su fabricación. Los fertilizantes minerales completos (N, P, K) pueden llegar a tener una concentración de plomo de 444 mg kg^{-1} (Gimeno- García, 1993).

2.17.2 Producto Fitosanitario.

En cuanto a los productos fitosanitarios, es importante destacar el papel del cobre, componente de muchos herbicidas (Gimeno-García, 1993). En varios países, se han encontrado concentraciones de cobre en torno a 1000 mg kg^{-1} , siendo consecuencia del uso extensivo de hidróxido o carbonato de cobre, conocido como *Caldo Bordalés* (Tiller y Merry, 1982), mientras que, con el uso de arseniato de plomo, se han llegado a encontrar de 500 mgkg^{-1} de plomo. En la Tabla 1 se muestran las concentraciones de metales pesados introducidos en suelos agrícolas a través de diferentes fuentes.

Tabla 1 Nivel de referencia de metales pesados totales (mgkg⁻¹) en fertilizantes, productos fitosanitarios y abonos

Metal	Fertilizantes	Fertilizantes	Fitosanitarios	Estiércol	Lodos
	Fosforado	Nitrogenados			
Cd	0.1-170	0.05-8.5	1.38-1.94	0.3-0.8	2-1500
Co	01-12	5.4-12	0.2-1.9	0.3-24	2-2600
Cr	66-245	3.2-19	13	5.2-55	20-40600
Cu	1-300	1-15	12-50	3-60	50-33000
Ni	7-38	0.8-14	0.8-14	7.8-30	16-5300
Pb	7-225	60	60	6.6-15	50-3000
Zn	50-1450	1.3-25	1.3-35	15-250	700-49000

Fuentes: Kabata-Pendias y Pendias, (1984); Colomer y Sánchez, (2000)

2.18 Metales pesados en leche cruda.

La leche bovina es un alimento con alto valor nutricional es alimento cuya composición varía en función de la raza, alimentación, edad, período de lactación, época del año y sistema de ordeño, entre otros factores. Como principal componente tiene el agua, al cual le sigue fundamentalmente la grasa, proteínas e hidratos de carbono; además contiene, diferentes proporciones de minerales (P, Ca, Zn y Mg) y de vitaminas (A, D, B2, B1, B6 y B12) así como enzimas, hormonas y vitaminas esenciales para el organismo humano (Ataro, 2008; Ren-ju et al. 2015). Sin embargo, cuando es producida en condiciones de contaminación puede ser un reservorio de sustancias, compuestos y/o elementos como los metales pesados, que son altamente tóxicos. No son biodegradables y en consecuencia se les considera como causantes de graves problemas a la salud pública, ya que son citotóxicos cancerígenos y mutagénicos (Oliver, 1997; Al-Othman et al. 2012). Los metales pesados que aparecen en la leche son el resultado de alimentación a las vacas con pastos y forrajes provenientes de suelos con manejos inadecuados de fertilizantes y agroquímicos

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Área de Estudio

Se realizó en la cuenca n° 128 del Rio la Villa en la península de Azuero. Constituyen una de las cuencas más importante del país, ya que tiene una gran incidencia en el desarrollo socioeconómico de un importante sector de esta región (Chang, 1997).

Esta cuenca se ubica entre las provincias de Herrera y Los Santos, cubriendo el 57% Herrera y el 42% Los Santos. Posee una área total de 1,298.03 Km² con una longitud de 119.0 Km² y posee un clima tropical con estación seca prolongada a temperatura medias de 27° a 28°C y de totales pluviométricos anuales siempre inferiores a 2,500 mm son los más bajos de todo el país, los cuales llegan a 1,122mm. En Los Santos según McKay (2000), las zonas de vida presentes son: Bosque seco Tropical (bs-T) y Bosque húmedo Tropical (bh-T) según Holdridge (1947). De la cuales 12,400 hectáreas pertenece a la reserva forestal el Montuoso en el distrito de las Minas de la Provincia de Herrera.

El cuerpo de agua principal y más grande de Azuero hace un recorrido de 119 Km² desde su nacimiento en la Reserva hasta su desembocadura en la Bahía de Parita, dentro de los límites de la reserva, se localiza al sur este en el Cerro el Gato cubre una extensión de 3,085 hectáreas, dentro de la reserva sus afluentes más importante la Quebrada Chepo, Quebrada Ramos, Rio el Gato y la Quebrada el Cántaro, el mismo posee una intensa perturbación antrópica a las actividades agropecuarias en todo su recorrido y con poca pendiente.

En la cuenca media y baja, el río La Villa muestra un creciente deterioro ambiental producto de la inadecuada interrelación entre el hombre y la naturaleza por las inadecuadas prácticas de cultivos, el sobrepastoreo, aguas servidas, uso excesivo de agroquímicos, entre otras consecuencias (Delgado, 1997).

Los sitios estudiados dentro de la cuenca del río La Villa, de esta investigación incluyen tres (3) zonas las cuales son: La Cuenca Alta, La Cuenca media y La Cuenca baja, que se describen y están señalizadas en el mapa del muestreo de Suelos, Sedimentos y Aguas.

muestrear. La localización del sitio se realizó con la ayuda de un GPS —Global Position System, que permite conocer la ubicación exacta de cada sitio.

3.2.2 Muestreo de suelos

Para realizar los puntos de muestreo de los suelos Figura 1.3 en las épocas lluviosa y seca en las cuencas Alta, Media y Baja del río la Villa se trazó el área rectangular de 10 x 30 metros utilizando el método sistemático o de rejilla a distancias uniforme en zig zag (Mason, 1992) donde se tomaron 15 sub-muestras a una profundidad de 0-30 cm hasta obtener una muestra compuesta (Valencia y Hernández, 2002) dado por la topografía y la actividad principal del área (Figura 1.2) y su ubicación geográfica Tabla 2; 3.



Figura 1.2 Muestreo de suelos.

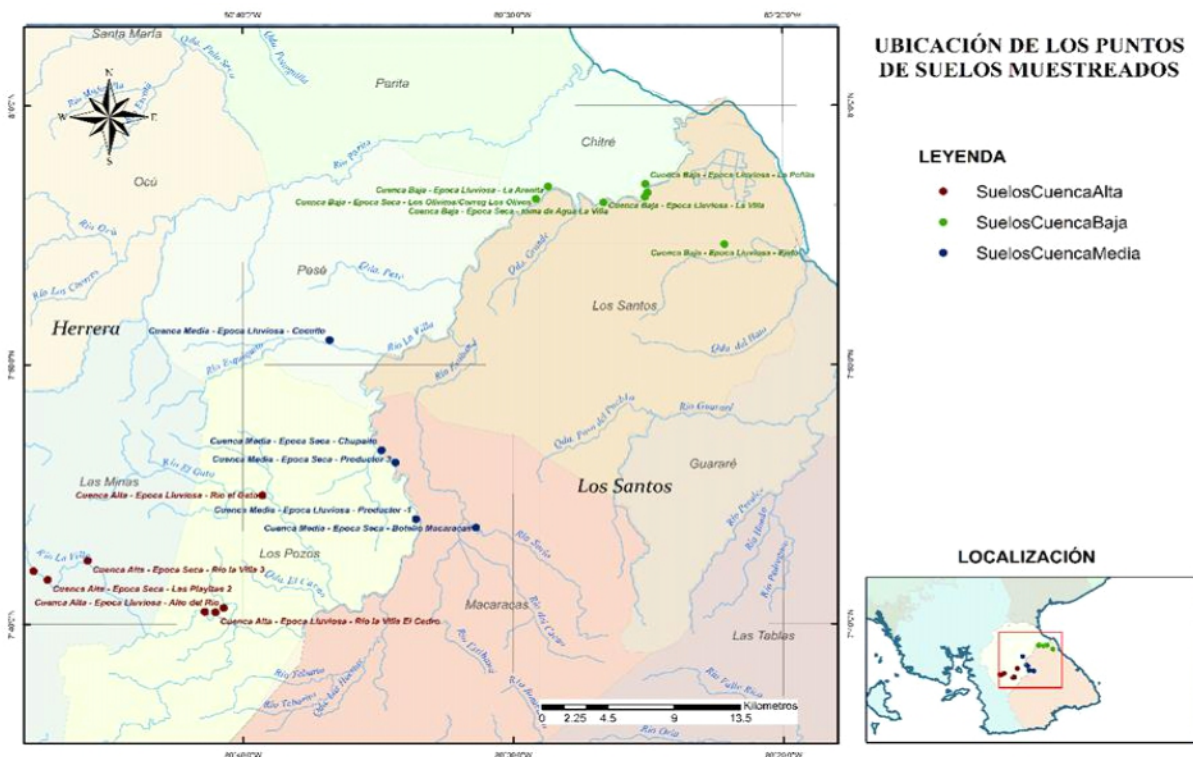


Figura 1. 3 Puntos de muestreo de suelos de la cuenca alta, media y baja del río La Villa en época lluviosa y seca 2016-20017

Tabla 2 Ubicación geográfica de muestreo de suelos en cuenca del río La Villa en época lluviosa 2016.

Lugar	COORDENADAS		Altitud msnm
Quebrada de Piedra	534158	848358	273.0
Río La Villa El Cedro	534879	848316	3
Alto del Río	535447	848625	3.48
Río el Gato	538083	856630	205
Productor -1	548531	854942	107
Cocullo	542654	867661	81
La peñita	564131	878767	12
La Arenita	557520	878586	55

Ejido	569514	874488	53
La Villa	564102	877854	11

Tabla 3 Ubicación geográfica de muestreo de suelos en cuenca del río La Villa en época seca 2017.

Lugar Seca	COORDENADAS		Altitud msnm
Las Playita 1	522508	851235	482
Las Playita 2	523478	850617	480
Rio La Villa M-3	526199	851982	461
Botello Macaracas	552605	854332	90
Chupaito	546183	859834	93
Productor 3	547133	858969	88
Toma de Agua La Villa	561276	877446	21
Los Olivito	556684	877698	30
La Comadre Vieja / La Villa	564268	878148	30

3.2.3 Muestreo de aguas

En cada etapa del proceso de muestreo se seleccionaron al azar los puntos de toma de aguas en la época seca y lluviosa de las cuencas Alta, Media y Baja del río La Villa en las provincias de Herrera y Los Santos. Los sitios muestreados aparecen en la Figura 1.5 y su ubicación geográfica Tabla 4; 5, por lo que las muestras tomada en tiempo y lugar determinado a una profundidad de 20 cm a favor de la corriente del río (Figura 1.4) y se evita remover el fondo utilizando una botella de 2 litro de boca ancha con cierre hermético lavado previamente

con HNO₃ al 10% y lavado tres veces con el agua del río objeto (Batly y Gardiner, 1977; Suess, 1982; Marin, 1995; Bubb y Lester, 1994; Takatsu y Uchiumi, 1998)



Figura 1. 4 Muestreo de aguas en el Río La Villa en época seca y lluviosa.

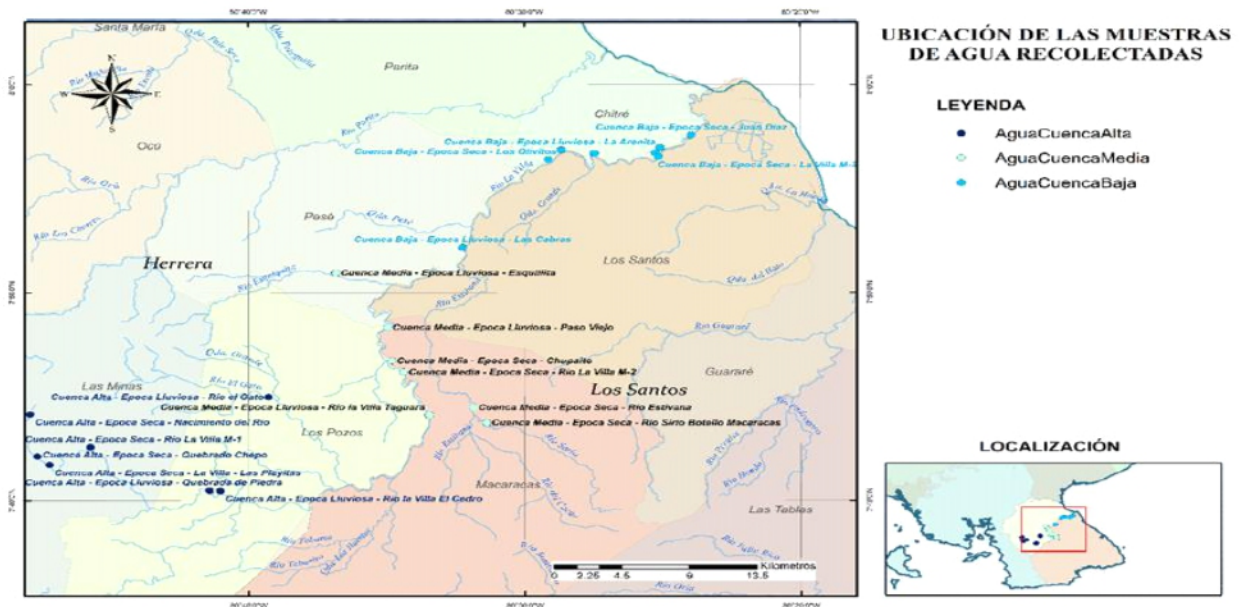


Figura 1. 5 Puntos de muestreo de agua de la cuenca Alta, Media y Baja de río La Villa 2016-2017.

Tabla 4 Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de aguas en cuenca del río La Villa en época lluviosa. Río La Villa, 2016.

Lugar	Coordenadas		Altitud msnm
Quebrada de Piedra	534158	848358	273.0
Río La Villa El Cedro	534879	848316	3
Río El Gato	538083	856630	205
Río la Villa Taguara	548788	855031	100
Paso Viejo	546018	862801	83
Esquiguita	542568	867654	65
Río La Villa La Peñita	564131	878767	20
Río La Villa Jalisco	563822	878332	32
Toma del IDAAN-R. Reina	559749	878269	48
Las Cabras	550988	869904	60
La Arenita	557557	878546	62

Tabla 5 Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de aguas en cuenca del río La Villa. Época seca, 2017.

Lugar Seca	COORDENADAS		Altitud msnm
Nacimiento del Río	522227	855082	599
Quebrado Chepo	522709	851346	317
La Villa - La Playita	523518	850608	474
Río La Villa M-1	526245	852184	448
Botello Macaracas	552617	854356	63

Rio Estivana	551728	855720	82
Rio La Villa M-2	547086	858848	78
Chupaito	546300	859863	98
Los Olivitos	556694	877698	30
La Villa M-3	564017	877951	39
Juan Díaz	566191	879872	44

3.2.4 Muestreo de sedimentos

En cada punto de muestreo se colectaron cuatro sub-muestras de sedimentos superficiales, distribuidos en un punto de la ribera del río en un radio de 3 m, obteniéndose una única muestra compuesta de 500g representativa del sitio Figura 1.6. Las muestras de fueron identificadas y su ubicación geográfica Tabla 6; 7 luego fueron transportadas al laboratorio de suelos del IDIAP, secadas a temperatura ambiente y tamizadas a través de una malla de 2 mm.

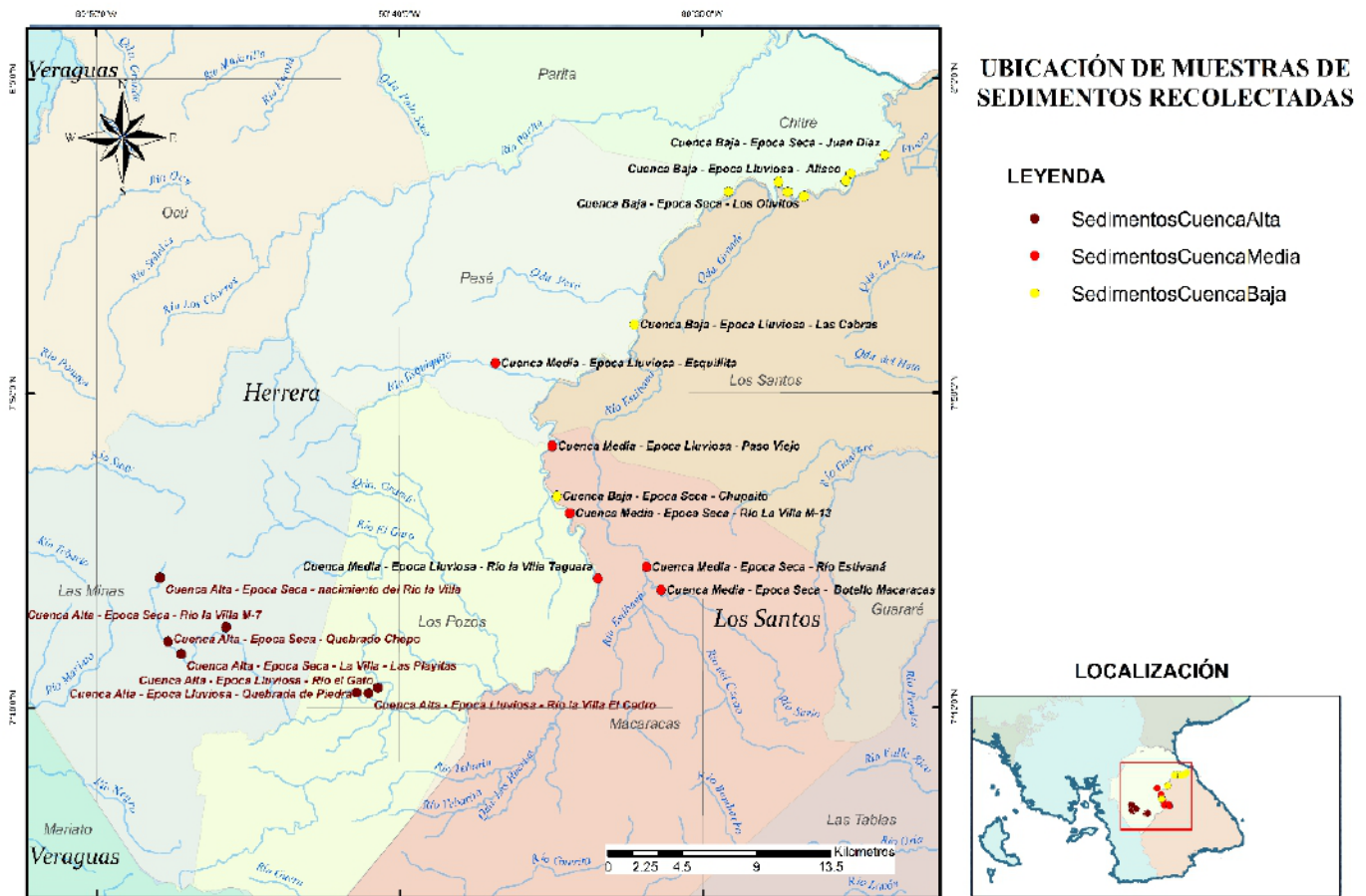


Figura 1.6 Puntos de muestreo de sedimentos de la Cuenca Alta, Media y Baja del Río La Villa 2016-2017.

Tabla 6 Localización geográfica de los sitios donde se muestrearon los sedimentos en época lluviosa en la cuenca del río La Villa 2016.

Lugar	COORDENADAS	Altitud msnm
Quebrada de Piedra	534158 848358	273.0
Río La Villa El Cedro	534879 848316	3
Río El Gato	535447 848625	3.48
Río La Villa Taguara	548788 855031	100
Paso Viejo	546018 862801	83
Esquiguita	542568 867654	65
Río La Villa La Peña	564131 878767	12
Río La Villa Jalisco	563822 78332	32

Toma del IDAAN- R. Reina	559749	878269	48
Las Cabras	550988	869904	60
Balneario la Providencia	560298	877694	85

Tabla 7 Localización geográfica de los sitios donde se muestrearon los sedimentos en época seca en la cuenca del río La Villa 2017

Lugar Seca	COORDENADAS		Altitud msnm
Nacimiento del rio La Villa	522227	855082	599.0
La Villa - Las Playita	523518	850608	474
Quebrado Chepo	522709	851346	317
Rio La Villa 7 Escudero	526245	852184	448
Botello Macaracas	552617	854356	63
Rio Estivana	551728	555720	82
Chupaito	546300	859863	98
Rio La villa M-13	547086	858848	78
Toma de Agua La Villa	561276	877446	21
Los Olivitos	556694	877698	30
Juan Díaz	566191	879872	44

3.2.5 Muestreo de Fertilizantes.

El procedimiento de muestreo de fertilizantes, está basado en la Norma Guatemalteca Obligatoria (COGUANOR NGO 44006) fertilizantes, enmiendas y acondicionadores de suelos 2004, cuyo procedimiento de muestreo indica extraer al azar de cada muestra elemental alrededor de 200 gramos.

3.2.6 Recolección de las muestras de leche cruda.

Las muestras fueron obtenidas en las fincas de producción de ordeño de lácteos en la época lluviosa en la Cuenca Media en el corregimiento de Chupá, localidad de Chupaito y San Juan Bautista de la Cuenca Baja. Se realizó la limpieza y preparación de las vacas seleccionadas al azar, previa desinfección de la ubre y de los pezones. Para ello, se aprovechó la rutina de ordeño en el establo, que finalizó con la aplicación de una solución yodada o de alcohol al 70%, con toallitas desechables de papel, con el fin de asegurar al máximo la obtención de una muestra libre de contaminantes (estiércol, arena, tierra o restos de alimento, etc.) (Licata et al. 2004). Se desecharon los primeros chorros del ordeño manual y se tomaron 50 ml de leche de pezones diferentes para obtener una muestra representativa. La leche fue envasada en tubos de vidrio de 50ml con tapa de rosca, rotulada y conservada a 4 ° C.

3.3 Método de análisis en el laboratorio

3.3.1 Caracterización de los Análisis de laboratorio

Los suelos, tejido vegetal, aguas y fertilizantes se realizaron con la caracterización completa físico, químico siguiendo la metodología de análisis utilizada en el Laboratorio de Suelos del IDIAP (Villarreal y Name, 1996).

3.3.2 Determinación de los metales pesados.

Los metales pesados analizados en los suelos y sedimentos fueron el As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, y Zn, por considerarlos como los más probables de encontrarse en los suelos y

sedimentos, dada su presencia habitual, así como también en los fertilizantes, pesticidas y otros tipos de productos aplicado en la zona presente en el tejido foliar, leche y aguas.

3.3.3 Determinación de la Textura de los suelos.

Para la determinación de la textura en suelos se empleó el método del hidrómetro de Bouyoucos (1962) con dos lecturas.

3.3.4 Medición de pH del suelo.

Se determinó mediante el uso de un potenciómetro en medio acuoso, relación suelo-agua destilada 1: 2.5 (Peech, 1965).

3.3.5 Determinación de la concentración total de metales pesados en suelo y sedimentos.

En los suelos y sedimentos para la determinación de las concentraciones totales de los metales pesados, se tomó una muestra de 1,0 g (peso seco) colocado en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Se adicionaron 35 ml de una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico, agua regia (Ure, 1990b) en una relación 6:1 durante 3 horas a 105°C hasta digestión completa de la muestra y se llevó a un volumen de 100 ml con agua ultra pura. En el extracto resultante se determinaron el As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en sus condiciones instrumentales Tabla 8 por espectrofotometría de absorción atómica modelo contrAA 300 de fuente continua con llama.

Tabla 8 Condiciones instrumentales del método por espectrofotómetro de absorción atómica con llama

Elemento	Longitud de onda (nm)	Condiciones
Arsénico	193,0	Aire-Acetileno
Cadmio	228,0	Aire-Acetileno
Cobre	327,3	Aire-Acetileno
Cromo	357,9	Aire-Acetileno
Hierro	248,3	Aire-Acetileno
Manganeso	279,8	Aire-Acetileno
Níquel	232,0	Aire-Acetileno
Plomo	283,0	Aire-Acetileno
Zinc	213,8	Aire-Acetileno

3.3.6 Determinación de metales pesados en aguas.

Se tomaron 50 ml de la muestra compuesta en un Erlenmeyer de 250ml y se adicionaron 3ml de HNO₃ concentrado, luego se llevó al plato caliente por 3 horas a una temperatura de 150°C evaporando suavemente hasta obtención de un volumen de 20ml de la digestión de la muestras más 5 ml de ácido nítrico y luego fue aforado a volumen de 100ml para su análisis.

3.3.7 Determinación de metales pesados en leche cruda.

Para la determinación de los metales pesados presentes en las muestras de leche cruda se siguieron las recomendaciones indicadas por Favretto et al. (1989). Para la determinación de leche cruda se pesó 1g de la muestra, se traspasó al matraz de erlenmeyer agregando 30ml

de ácido nítrico más 5 de ácido clorhídrico y se llevó al plato caliente a una temperatura 105°C aforando el volumen a 100ml.

3.3.8 Diseño Experimental.

Para evaluar los resultados de las variables analizadas en los diferentes puntos de muestreos de suelos, sedimentos y aguas se optó por el muestreo de conveniencia que es una técnica donde el investigador selecciona la accesibilidad a la proximidad de todos los elementos que representan ciertas características (McMillan & Schumacher 2001).

Se realizó análisis de varianza (ANOVA) para la concentración de metales pesados en suelo, sedimentos y agua. Para el análisis estadístico se optó por el diseño completo al azar con arreglo factorial (tres factores):

A= Época

B= Cuenca

C= Tipo de Muestra

Modelo matemático de tres factores

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \gamma_k + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijk}$$

μ es la media general, α_i es el efecto del i-ésimo nivel del factor A, β_j es el efecto del j-ésimo nivel del factor B, γ_k es el efecto del k-ésimo nivel del factor C, $(\alpha\beta)_{ij}$, $(\alpha\gamma)_{ik}$, $(\beta\gamma)_{jk}$, representan los efectos de las interacciones dobles, en los niveles y , ij , $y ik$ y jk respectivamente. $(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$ es el efecto de interacción triple en la combinación ijk representa el error aleatorio.

4 RESULTADO Y DISCUSIÓN

4.1 Características de los Suelos muestreados en la época lluviosa y seca dentro de la cuenca del río La Villa.

Respecto a las propiedades físicas las muestras analizadas (Tabla 1.9), se encontró que estos suelos, presentan una textura con alta proporción de arena, arena francosa y franco arenoso con predominio de la fracción arena en 68%, 86% y 90%, mientras las fracción arcilla se halló en menor porcentaje de 8%, 16% y 20%. El color del suelo vario de mayor intensidad física de 7.5 YR 3/3 Dark Brown, 7.5 YR 4/4 Brown, 10 YR 5/4 Yellowish Brown, y 10 YR 6/3 Pale Browns. El contenido de materia orgánica fue de bajo a medio en las cuencas con pendiente de 5%, 10%, 23% y 40% en la época lluviosa. A su vez en época seca el color presento variación de 7.5 YR 4/6 Strong Brown, 7.5YR 3/3 Dark Brown, 10 YR 5/6 Yellowish Brown y 11 YR 4/4 Dark Yellowish Brown con un contenido de materia orgánica bajo-medio con pendientes de 2%, 5%, 10% y 30% con textura de arena a franco arenoso con pH de 4.1, 6.1, 7.4 de muy ácido, ácido y neutro.

Las propiedades del suelo juegan un papel importante en la disminución o aumento del contenido de los metales pesados en el perfil, así como en su disponibilidad. Ello está controlado por parámetros que incluyen las propiedades intrínsecas del metal y las características del suelo (Colombo et al. 1998).

Tabla 9 Propiedad Morfológica y física de suelos de la cuenca del rio La Villa. Época lluviosa y seca, 2016-2017.

Época Lluviosa 2016								
Cuenca	Sitio	Pendiente	Color Seco	% A-L-Ar	Textura	M.O %	D.a g/cm³	pH
Cuenca Alta	Quebrada de piedra	15%	10 YR 5/4 yellowish brown	76-24-0	Arena Francosa	2.41	1.18	7.3
	El cedro	5%	10 YR 5/4 yellowish Brown	90-10-0	Arena	1.07	1.31	7.4
	Alto del Rio	23%	10 YR 6/3 Pale Brown	72-22-6	Franco Arenoso	2.68	1.16	5.6
	Rio el Gato	11%	10 YR 6/6 Brownish Yellow	86-12-2	Arena	1.34	1.36	6.8
Cuenca Media	Productor -1	40%	10 YR 6/6 Browish Yellow	68-16-16	Franco Arenoso	3.89	1.14	6.6
	Cocullo	15%	10 YR 5/6 Yellowish Brown	68-18-14	Franco Arenoso	2.14	1.21	6.7
Cuenca Baja	La Peñita	2%	7.5 YR 3/3 Dark Brown	70-22-8	Franco Arenoso	3.35	1.12	7.0
	La Arenita	10%	10 YR 5/4 Yellowish Brown	86-14-0	Arena	4.56	1.13	7.2
	Ejido	2%	7.5 YR 4/4 Brown	64-16-20	FARA	3.08	1.38	7.4
	La Villa	2%	7.5 YR 4/3 Brown	70-16-14	Franco Arenosa	4.42	1.37	7.2
Época seca 2017								
Cuenca Alta	Playita 1	30%	10 YR 4/6 Dark Yellowish Brown	90-06-04	Arena	3.89	1.14	5.8
	Las Playita 2	5%	11 YR 4/4 Dark Yellowish Brown	80-16-04	Arena Francosa	3.89	1.21	5.6
	Rio La Villa m3	10%	10 YR 5/6 Yellowish Brown	80-10-0.4	Arena	2.68	1.19	5.6
Cuenca Media	Botello Macaracas	5%	7.5YR 3/3 Dark Brown	70-16-14	Franco Arenoso	1.61	1.03	6.1
	Chupaito	5%	10 YR 5/4 Yellowish Brown	66-24-10	Franco Arenoso	2.55	1.13	5.9
	Productor 3	5%	7.5 YR 4/6 Strong Brown	68-22-10	Franco Arenoso	2.01	1.13	4.1
Cuenca Baja	Toma de Agua La Villa	3%	10 YR 4/6 Dark Yellowish Brown	94-0-06	Arena	6.83	0.98	5.4
	Los Olivito	2%	10 YR 5/4 Yellowish Brown	64-28-08	Franco Arenoso	4.56	0.88	6.2
	La Comadre Vieja	2%	10 YR 5/4 Yellowish Brown	68-22-10	Franco Arenoso	2.68	1.14	6.7

% (A-L-Ar) Arena, Limo, Arcilla

% M.O materia orgánica.

D.a Densidad aparente.

4.2 Evaluación del contenido de metales pesados en los suelos - época lluviosa.

El contenido de los metales pesados en suelos agrícolas debería estar en función únicamente de la composición del material original, sin embargo, las actividades antrópicas provocan un incremento en la concentración de ciertos metales en la ribera del río La Villa. Los resultados de las determinaciones del contenido de metales pesados en suelos de las cuencas altas, media y baja del río La Villa se indican a continuación.

En las muestras analizadas, en suelos con un pH con valores entre 5.6 -7.4; el contenido total de cobre, zinc, cromo, níquel, plomo y arsénico no sobrepasa los límites permisibles (Tabla 10).

La concentración de hierro de 24345.0 mg kg⁻¹ y de manganeso de 1925.7 mg kg⁻¹ en la finca de El Ejido, tomando como referencia la normativa de US EPA (1993), sobrepasa los límites permitidos. Estos altos contenidos se deben a la característica mineralógica propia de estos suelos. Al realizar las correlaciones en muestras de suelos se encontraron relaciones altamente significativa de Mn-Fe, Pb-Cu, Pb-Cd con el nivel de p<0.1 Tabla A1.3 y en época lluviosa se mostró una correlación altamente significativa de Mn-arcilla, Mn-Fe, Cr-pH, Pb-Cu, Pb-Zn con el nivel de p<0.1 Tabla A1.1 .

4.3 Evaluación del contenido de metales pesados en los suelos - época seca.

En la Tabla 11 se puede observar que en la cuenca baja en el sitio de la toma de agua de La Villa y la comunidad Comadre Vieja los valores de Fe y Mn, respectivamente, detectados sobrepasan los límites permitidos 2233.4 mg kg⁻¹ y 1868.7 mg kg⁻¹. El resto de los metales

evaluados no sobrepasaron los límites permitidos por la normas internacionales como la unión Europea Directiva 86/278/EEC y Estados Unidos USEPA, mientras se encontró en época seca una correlación altamente significativa de Zn-Cu, Fe-Cu, Fe-Zn, Mn-Cu, Ni-CICE, Pb-Cu, Pb-Cd con nivel de $p < 0.01$ Anexo 2.

Según (Bowen, 1979), el manganeso se encuentra en la corteza terrestre en un contenido medio de 1000 ppm apareciendo tanto en rocas sedimentarias, como ígneas y metamórficas sustituyendo al magnesio y al calcio.

Es importante tener en cuenta que los metales pesados de acuerdo con origen pueden clasificarse en litogénicos y antropogénicos. El segundo grupo está conformado por el Cd, Pb, Cu, Cr y Zn, que se agrupan así por tener generalmente su origen de las actividades humanas o antropogénicas (Peris, 2006).

Tabla 10 Concentración total de metales pesados en suelos en época lluviosa. Cuenca río La Villa. 2016.

Cuenca	Cuenca Alta				Cuenca Media		Cuenca Baja				Valor de Ref		Investigación
Sitio	Quebrada de piedra	Rio La Villa 3	Rio La Villa 5	Rio el Gato	Productor 1	Cocullo	La peñita	La Arenita	Ejido	La Villa IDIAP			
	mgkg ⁻¹										Directiva 86/278/EEC	USEPA 1993	pH<7
Cu	86.7	58.5	49.4	26.2	61.5	75.6	95.3	42.4	43.4	440.8	50-140	750	150-300
Zn	79.7	75	22.6	79.9	98.2	71.9	82.5	81.9	40.1	0.01	150-300	1400	300-600
Fe	14969	19562	17916	18132	19497	21388	16477	18021	24345	18746		23000	
Mn	566.0	704.7	60.3	977.2	1089	1568	1341	807.0	1925	1481.7		1800	
Cr	57.3	62.9	18.2	48.5	37.7	60.8	17.2	46	69.1	66.7	100-150	1500	250-450
Cd	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1-3	20	3-7
Ni	3.0	4.9	1.2	5.1	3.8	13.1	2.1	9.1	1.6	1.5	30-75	210	80-200
Pb	4.4	1.5	5.7	2.5	3.5	2.9	3.8	2.6	3.5	9.9	50-300	150	250-350
As	3.2	6.6	10.9	3.0	0.01	0.01	3.1	2.4	5.2	11.6	150-300		30-50
pH	7.3	7.4	5.6	6.8	6.6	6.7	7	7.2	7.4	7.2			

Tabla 11 Concentración total de metales pesados en suelos en época seca. Cuenca río La Villa. 2017.

Cuenca	Cuenca Alta			Cuenca Media			Cuenca Baja			Valor de Ref		Investigación
Sitio	Las playita 1	Las Playita 2	Río La Villa 3	Botello Macaracas	Chupaito	Productor 3	Toma de Agua La Villa	Los Olivito	La Comadre Vieja	Directiva 86/278/EEC	USEPA1993	pH<7
	mgkg ⁻¹											
Cu	14.6	20.2	0.01	59.2	125.1	102.8	59.2	13.6	91.7	50-140	750	150-300
Zn	41.4	50.5	44.1	90.7	115.2	88.6	94.8	70.3	101.9	150-300	1400	300-600
Fe	18020	18265	15426	20829	20976	21493	21079	17758	21246		23000	
Mn	1414	986.9	846.4	1578	1545.3	1707.6	2233	1198.9	1868		1800	
Cr	89.4	96.7	38	59.4	70.8	74.6	10.5	46.8	100.4	100-150	1500	250-450
Cd	0.4	0.4	0.4	0.6	0.5	0.4	0.5	0.4	1.5	1-3	20	3-7
Ni	1.9	3.8	0.01	25.1	9.1	4.2	2.3	4.1	8.1	30-75	210	80-200
Pb	3	3.9	0.4	1.9	2.5	3.6	2.1	0.9	9.9	50-300	150	250-350
As	6.7	0.01	15.0	17.1	0.01	3.0	12.0	9.1	20.0	150-300		30-50
pH	5.8	5.6	5.6	6.1	5.9	4.1	5.4	6.2	6.7			

4.4 Evaluación del contenido total de metales pesados en sedimentos de la cuenca alta, media y baja del río La Villa.

El principal problema al interpretar los resultados del contenido de metales pesados en sedimentos superficiales es que se carece de normativas legales nacionales que señalen valores considerados como tóxicos o contaminados. En tal sentido, las comparaciones deben realizarse mediante valores reportados por otros autores o con normas internacionales.

4.4.1 El Cobre

Como se muestra en la Tabla 12, los valores de Cu total (mgkg^{-1}) reportados por esta investigación en la cuenca baja en época lluviosa, son superiores al límite de 50 mgkg^{-1} establecidos por la USEPA (1993).

Las principales fuentes de contaminación medioambiental asociadas a cobre, concretamente con respecto a suelos y sedimentos, son la aplicación de fertilizantes, bactericidas, fungicidas y pesticidas, los cuales, inducen a la acumulación de cobre en los horizontes superficiales del suelo (Pérez, 2005).

4.4.2 El Manganeso

En el caso del Mn en la cuenca alta, media y baja en la época lluviosa y época seca los valores superaron los 500 mgkg^{-1} establecido por la USEPA (1993) como valor tolerante (Tablas 12 y 13). Esto por lo general es de origen natural debido a la composición mineralógica del suelo.

4.4.3 El Cromo.

En el caso del Cr en la cuenca baja-época lluviosa, medido en el sitio de la toma del IDAAN y el balneario La Providencia, los valores superaron los 75 mgkg^{-1} (USEPA 1993) (Tabla 12).

En muestras de sedimento de la cuenca alta en la época seca (Tabla 13) se obtuvieron valores de 90.7 mgkg^{-1} en el punto del nacimiento del río La Villa y 94.8 mgkg^{-1} en río La Villa/Las Playitas. En la cuenca media presentaron valores de 79.9 mgkg^{-1} en Botello Macaracas y 101.5 mgkg^{-1} en Chupaito, y en la cuenca baja en el sitio del río La Villa se encontraron valores de 103.0 mgkg^{-1} y la Toma de agua La Villa 193.3 mgkg^{-1} sin embargo, al comparar los límites permitidos por USEPA (1993) cuyo valor crítico es 75 mgkg^{-1} los valores encontrados sobrepasan a los establecidos por la norma la cual se puede atribuir se debe a condiciones naturales y acción antropogénica.

4.4.4 El Arsénico.

En el caso de As los valores determinados en los puntos muestreados del río El Gato en la Cuenca Alta y el balneario La Providencia en la cuenca baja, época lluviosa, superan el valor máximos permitidos de $>8 \text{ mg kg}^{-1}$ (USEPA, 1993) Tabla 12 . Como se observa en la Tabla 13, en los lugares como Botello Macaracas, Chupaito, en la cuenca media y la toma de agua de La Villa, en la cuenca baja, superan los valores recomendados. La presencia del arsénico en el medio ambiente puede atribuirse en ocasiones a fuentes naturales, ya que éste se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre y asociado con los sulfuros de

hierro. El uso de arsénico en algunos insecticidas o rodenticidas, y también preservantes para la madera. La movilización de estos metales pesados puede atribuirse a la erosión del terreno. Se observa una correlación altamente significativa de As-Cr $p < 0.01$ Anexo 4.

Panamá tiene los problemas de erosión y deterioro de los suelos tropicales más severos de toda América Latina (FAO/PNUMA, 1981). La deforestación anual, que excede a las 20 000 ha, las graves pérdidas de suelo (que alcanzan casi 2 000 t/ha/año en algunos casos) y el uso incontrolado del suelo en la región metropolitana son causantes del incremento de la sedimentación y turbidez del agua de varios ríos, entre ellos Los Ríos Caimito y Majagua en la Chorrera y Chiriquí, para mencionar algunos casos.

Tabla 12 Concentración total de metales pesados en sedimentos-época lluviosa. Cuenca río La Villa. 2016.

Cuenca	Cuenca Alta			Cuenca Medica			Cuenca Baja					Valor de Ref
Sitio	Quebrada de piedra	El Cedro	Río El Gato	Taguara	Paso viejo	Rio Esquiguita	La Peñita	Jalisco	Toma del IDAAN	Balneario la Providencia	Las Cabra	(US EPA 1993)
	mgkg⁻¹											
Cu	126.0	70.6	20.2	36.8	42.4	58.5	62.5	77.6	67.6	59.5	39.3	<25>50
Zn	77.71	118.21	81.62	71.86	78.2	72.34	81.01	131.15	71.86	89.79	80.15	<90>200
Fe	16937	19380	18524	17151	17233	18647	20670	18684	18732	19983	18944	<17000>25000
Mn	567.8	693.8	842.8	572.6	518.1	628.4	1182.5	985.7	810.1	1225.5	773.1	<300>500
Cr	70.56	85.47	45.89	54.06	46.72	56.24	53.31	41.91	74.37	81.74	69.87	<25>75
Cd	0.42	0.46	0.35	0.43	0.49	0.50	0.51	0.51	0.37	0.6	0.5	>6
Ni	1.79	7.11	7.78	4.82	6.13	5.97	11.36	10.85	6.54	4.9	9.42	<20>50
Pb	1.42	1.19	2.15	0.84	3.16	1.19	3.21	4.23	2.97	0.35	2.23	<40>60
As	6.677	3.262	11.256	3.652	3.265	2.965	5.265	6.325	2.452	11.0	0.006	<3>8
pH	7.52	7.43	6.56	6.77	6.75	6.87	7.02	7.06	6.93	7.19	7.19	

Tabla 13 Concentración total de metales pesados en sedimentos-época seca. Cuenca río La Villa. 2017.

Cuenca	Cuenca Alta				Cuenca Media				Cuenca Baja			Valor de Ref
Sitio	Nacimiento del Río La Villa	Quebrada Chepo	Río La Villa/Las playitas	Río la Villa 7	Río Estivana	Río La Villa M-13	Botello Macaraca	Chupaíto	Río La Villa 18	Toma de Agua La Villa	Cerro Juan Díaz	(US EPA 1993)
	mgkg⁻¹											
Cu	40	25.8	40	0.001	0.001	12.6	50.1	89.6	15.6	4.5	29.8	<25>50
Zn	100.45	39.94	58.32	40.7	70.07	71.5	93.35	102.78	87.47	73.75	75.71	<90>200
Fe	20185	17129	15847	16014	18870	18897	20091	24685	19865	19550	18197	<17000>25000
Mn	625.9	764.0	181.4	273	691.4	579.9	747.1	1240.7	896.1	691.4	1190.4	<300>500
Cr	90.7	55.14	94.88	73.35	41.01	31.66	79.96	101.5	103.0	193.3	54.85	<25>75
Cd	0.34	0.37	0.36	0.28	0.42	0.29	0.44	0.43	0.43	0.48	0.44	>6
Ni	4.53	0.001	5.24	0.00	8.59	10.36	7.96	10.04	6.76	4.63	4.25	<20>50
Pb	2.62	1.38	2.79	0.34	1.29	1.30	3.09	5.17	1.65	0.21	1.00	<40>60
As	18.16	11.02	2.71	0.13	13.9	0.01	17.84	21.31	25.47	23.59	0.2	<3>8
pH	5.70	6.20	5.70	5.90	7.03	6.10	6.55	6.70	6.89	6.87	6.83	

4.5 Contenido de metales pesados en aguas.

En la cuenca del río La Villa las muestras de aguas superficiales presentan concentraciones bajas y altas, variando a lo largo del río. Los resultados obtenidos en esta investigación representan un aporte de datos que contribuyen a un efectivo control de ciertos contaminantes evaluados a nivel de la cuenca del río en su parte alta, media y baja, comparando la época lluviosa con la seca.

Se compara las normas nacionales como DGNTI COPANIT 24 99 y normas internacionales como la del riego agrícola y pecuario (SEDUE, 1989) de México y Aguas Naturales EPA (1986) de Estados Unidos.

Los resultados obtenidos de los análisis de la concentración total de metales pesados en aguas superficiales de las cuencas alta, media y baja del río La Villa, en época lluviosa y seca se muestran en las Tablas 14 y 15. Cobre, hierro, níquel y arsénico, no sobrepasaron los límites permitidos por las normas nacionales e internacionales mencionadas.

4.5.1 El Manganeseo.

En el caso de Mn los valores superaron los niveles permitidos de 0.2 mg.kg^{-1} . No cumplen con la norma de la COPANIT 24-99. Es importante indicar que aunque la presencia de grandes cantidades de manganeso que se muestran entre las épocas lluviosa y seca, los valores obtenidos muestran que hay influencia de las actividades agrícolas y pecuarias realizados por el hombre.

4.5.2 El Zinc.

Los resultados del Zn obtenidos en épocas lluviosa y seca se detectó que entre las cuencas los valores superan las concentraciones de 2.0 mg.kg^{-1} permitida por la normativa correspondiente de COPANIT 24-99. En Aguas Naturales de 5.0 mg.kg^{-1} USEPA (1986) y en sistemas de riego agrícola de 2.0 mg.kg^{-1} (SEDUE, 1989) probablemente debido a la aplicación de productos fitosanitarios y fertilizantes.

4.5.3 El Cromo

El valor más bajo obtenido para cromo fue de 1.11 mg.kg^{-1} y el máximo de 23.3 mg.kg^{-1} , corresponde a época lluviosa en la cuenca alta, media y baja. En época seca, se obtuvo un valor mínimo de 0.99 mg.kg^{-1} , el valor más alto obtenido fue de 16.5 mg.kg^{-1} y sobrepasó los límites máximo permitidos de 0.1 mg.kg^{-1} según la normativa de COPANIT 24-99 y de otras normas internacionales como la de riego agrícola de 1.0 mg.kg^{-1} (SEDUE 1989) y para aguas naturales de 0.1 mg.kg^{-1} (USEPA, 1986). Estas concentraciones se pueden atribuir al uso de fertilizantes fosforados y herbicidas en la agricultura o también podrían ser de origen litogénico, según estudios realizados por Turekian y Wedepohl (1961).

4.5.4 El Cadmio.

Los valores obtenidos para el Cd en épocas lluviosa y seca dentro de la cuenca alta, media y baja del río La Villa, dejan notar el incremento en la concentración la cual sobrepasa el límite máximo permitido de 0.01 mg.kg^{-1} , según la normativa de COPANIT 24-99. Es posible

que sea causado por fuentes antropogénicas como la minería, la agricultura, la mala disposición de residuos sólidos y uso de fertilizantes fosforados.

Según Lide (1997); Csuros y Csuros (2002); ATSDR (2005), este elemento tiende a depositarse y adherirse a la materia orgánica del suelo, sin embargo, parte de él se disuelve en agua, por lo que puede llegar a los cuerpos de aguas y ser transportado.

4.5.5 Plomo.

Los valores de Pb encontrados en las épocas lluviosa y seca, en las diferentes alturas de la cuenca, están por debajo de los límites permitidos por la norma establecida de 5.0 mgkg^{-1} según la norma COPANIT 24-99, sin embargo, según USEPA (1993) para aguas naturales sobrepasan los límites permisible de 0.0015 mgkg^{-1} .

Como se muestra en la Tabla 14, en la cuenca baja en sitios de muestreo como: la toma de agua del IDAAN, Las Cabras, La Arenita, los valores oscilan de 0.615; 0.170; 0.91; respectivamente (Tabla 15), en la cuenca media río Sario, río Estivana, río La Villa y Ernesto Domínguez con valores 0.345; 1.15; 0.575, respectivamente, cumplen con la norma nacional COPANIT 24-99.

Tabla 14 Concentración total de metales pesados en aguas de la cuenca del río La Villa. Época lluviosa. 2016.

Cuenca	Sitio	Cu	Mn	Fe	Zn	Cr	Cd	Pb	Ni	As	pH
		mgkg⁻¹									
Alta	Quebrada Piedra	0.001	21.65	0.001	2.83	6.35	0.170	0.055	0.001	0.001	7.3
	La Llana y el Jobo	0.001	14.60	0.001	5.64	16.10	0.185	0.001	0.001	0.001	7.4
	El Gato	0.001	18.75	0.001	1.11	9.83	0.185	0.001	0.001	0.001	7.5
Media	Taguara	0.001	38.00	0.001	9.93	15.17	0.190	0.001	0.001	0.001	7.7
	Paso Viejo	0.001	28.30	0.001	13.48	11.09	0.225	0.425	0.001	0.001	7.8
	Esquigueta	0.001	15.80	0.001	19.61	2.89	0.165	0.001	0.001	0.001	8.0
Baja	La Peñita	0.001	52.55	0.001	18.87	2.24	0.175	0.35	0.001	0.001	8.0
	Jalisco	0.001	18.30	0.001	9.38	1.15	0.160	0.001	0.001	0.001	8.0
	Toma del IDAAN	0.001	15.85	0.001	12.50	1.15	0.155	0.615	0.001	0.001	8.1
	Las Cabras	0.001	19.55	0.001	15.44	1.11	0.220	0.17	0.001	0.001	8.0
	La Arenita	0.001	27.10	0.001	5.64	23.35	0.160	0.91	0.001	0.001	8.0
	Valor de referencia riego agrícola (SEDUE 1989)	0.2		5	2	1	0.01	5	0.02	0.1	
	pecuario (SEDUE 1989)	0.5	1		50	1	0.02	0.1			
	Aguas Naturales EPA 1986	1.5			5	0.1	0.01	0.0015	0.632	0.05	
	COPANIT 24-99	0.02	0.2	5	2	0.1	0.01	5	0.2	0.1	

Tabla 15 Concentración total de metales pesados en aguas de la cuenca del río La Villa. Época Seca. 2017.

Cuenca	Sitio	Cu	Mn	Fe	Zn	Cr	Cd	Pb	Ni	As	pH
		mgkg⁻¹									
Alta	Nac. del Rio Testigo	0.001	8.60	0.001	8.95	1.98	0.190	0.001	0.001	0.001	8.0
	Quebrada Chepo	0.001	19.55	0.001	3.93	1.57	0.160	0.9	0.001	0.001	7.8
	La Playita	0.001	17.15	0.001	5.34	1.41	0.195	0.001	0.001	0.001	8.1
	Rio La Villa	0.001	8.65	0.001	42.76	2.07	0.205	2.71	0.001	0.001	8.1
Media	Rio Sario(P Pérez)	0.001	13.85	0.001	4.42	8.28	0.145	0.345	0.001	0.001	7.5
	Rio Estivana	0.001	15.70	0.001	3.93	16.57	0.190	1.15	0.001	0.001	7.7
	Rio La Villa	0.001	17.80	0.001	8.46	7.95	0.160	0.575	0.001	0.001	7.8
	Ernesto Domínguez	0.001	16.40	0.001	5.40	0.99	0.175	0.265	0.001	0.001	7.9
Baja	Los Olivitos	0.001	13.85	0.001	17.03	2.09	0.510	0.001	0.001	0.001	7.7
	IDIAP-La Villa	0.001	16.30	0.001	7.60	1.74	0.165	0.001	0.001	0.001	7.7
	Cerro Juan Díaz	0.001	15.95	0.001	4.66	1.11	0.170	1.455	0.001	0.001	7.7
	Valor de referencia riego agrícola (SEDUE 1989)	0.02		5	2	1	0.01	5	0.02	0.1	
	pecuario (SEDUE 1989)	0.5	1		50	1	0.02	0.1			
	Aguas Naturales EPA 1986	1.5			5	0.1	0.01	0.0015	0.632	0.05	
	COPANIT 24-99	0.02	0.2	5	2	0.1	0.01	5	0.2	0.1	

5 Contenido de metales pesados en Leche cruda de ordeño en cuenca media y baja.

Para la leche, la norma de Rumania (Fuentes et al. 2005), establece $0,5 \text{ mgkg}^{-1}$ para Cu y $5,0 \text{ mgkg}^{-1}$ de Zn. En todos los casos las muestras colectadas están por debajo de ese nivel.

Moreno et al. (1993), han reportado que el contenido de metales pesados en la leche de bovinos puede estar influenciado por factores tan variados como el agua de bebida del animal, los forrajes y/o el alimento balanceado y la época del año; además, factores como la técnica y/o el método de análisis de los metales pesados.

En la Tabla 16 se observa que en leche proveniente de productores se detectó valores elevados de As en todas las muestras analizadas. Esto posiblemente podría ser debido al mal uso de un suplemento vitamínico (Arsenical TM) muy utilizado por los productores para suplementar vitamina B12 al ganado. Los altos valores de As reflejan el empleo en forma indebida de este producto sin supervisión.

Tabla 16 Determinación de metales pesados totales en leche cruda en la cuenca media y baja del río La Villa. 2017.

	Pb	As	Cd	Ni	Cr	Zn	Cu	Fe
CUENCA MEDIA								
	mgkg ⁻¹							
V1	5.70	69.00	0.001	0.001	41.59	3.60	0.41	10.0
V2	0.001	52.20	0.001	0.001	0.001	3.21	0.45	12.0
V3	0.001	43.30	0.001	0.001	0.001	3.48	0.42	26.0
V4	0.001	4.50	0.001	0.001	0.001	3.54	0.39	22.0
CUENCA BAJA								
V 1	0.001	32.80	0.001	0.001	0.001	3.89	0.45	23.0
V2	0.001	64.75	0.001	0.001	0.001	3.77	0.47	23.0
V 3	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	3.97	0.44	19.0
VALOR DE REF- EU	0.020		--	--	--			
CODEX- FAO 2007	0.020							
NORMA TÉCNICA ECUATORIANA		0.015						
PULS, 1994 VALORES MÁXIMOS	0.030	0.017	0.003	0.10	0.250			

6 Presencia de Metales pesados en productos fitosanitarios.

Los resultados obtenidos al realizar el análisis de fungicidas y plaguicidas con diferentes principios activos y nombre comercial, se observa en la Tabla.17. Se encontraron valores elevados de Cu, Zn y Cr en los plaguicidas utilizados en los suelos para protección de los cultivos de la cuenca del río La Villa.

Se encontraron valores elevados de Zn en fungicidas a base de mefenoxan y de Cu y Zn en mancozeb y en los sulfatos de cobre. Esto se correlaciona con los valores encontrados en los suelos como se muestra en el Anexo 2 muestreados en época seca en la cuenca, que indican altos contenidos de Cu, sobrepasando los niveles permitidos por la Norma Kelley CE 86/278 y EPA 1993.

El Reglamento CE 2003/2003, establece que los abonos y compost clase A, no deben contener más de 70 mg de Cu/kg y 210mg de Zn/kg de materia seca. Sin embargo, para el Fe no se encontraron valores permisibles en este reglamento.

Tabla 17 Concentración total de metales pesados en productos fitosanitarios de uso agrícola

Muestra	Nombre de Producto	Cu	Mn	Fe	Zn	Cr	Cd	Pb	Ni	As
		mgkg⁻¹								
Fungicida	Famoxadona-Cimoxalino	35.3	36.6	358.7	55.1	13.1	0.47	0.2	0.001	0.001
Fungicida	Mefenoxan	18.2	433.0	477.9	307.6	10.8	0.94	1.2	51.4	0.001
Fungicida	Mancozeb	81.7	369.0	166.4	386.6	8.7	1.03	1.6	19.7	0.001
Fungicida	Sulfato de cobre	100.1	48.1	540.5	245.0	51.6	0.43	5.30	13.0	0.001
Fungicida	Sulfato de Cobre	155.2	85.7	302.0	86.9	15.2	0.77	10.7	0.001	0.001
Herbicida	Hidrocloruro de Kasugamicyn hidratado	0.05	21.3	319.9	36.7	47.1	0.41	1.1	0.001	0.001
Herbicida	Bentazon 60%	1	12.0	318.4	52.6	102.6	0.40	0.16	3.4	0.001
Herbicida	Quinclorac	3.1	37.8	303.5	83.8	11.4	0.40	0.15	0.001	0.001
Herbicida	Cyhalofop Butil	14.1	13.4	181.3	57.0	19.0	0.75	0.77	0.001	0.001
Herbicida	Metil oleato palmitato 34.5%	4.1	20.2	242.4	145.9	5.7	0.45	0.001	0.001	0.001
Mezcla de Herbicidas	Picloram 2.4 D, aminopyralid	20.8	9.3	1601.0	319.1	11.0	0.52	2.51	0.001	0.001
Valor de Referencia Colmer y Sánchez 2000		12-50			1.3-35	1.38-1.94	60.0	0.8-14		22-60

7 Concentración de metales pesados en abonos y fertilizantes.

Tabla 18 Concentración total de metales pesados en abonos y fertilizantes.

Tipo de muestra	Ubicación	Zn	Cu	Fe	Cr	Cd	Pb	Ni
		mgkg ⁻¹						
Abono	El Cedro	138.2	31.3	738.0	25.2	0.6	2.56	0.001
Estiércol de ganado	Jalisco	220.5	25.2	435.0	10.3	0.52	5.99	0.001
Estiércol de ganado	Paso Viejo	136.3	30.8	454.0	11.2	0.46	0.14	0.001
Abono	Quebrada Piedra	120.9	2.0	165.0	6.2	0.5	0.73	0.001
Abono	La Peñita	95	3.6	203.0	9.3	0.47	0.93	0.001
CEE 2003/2003 (Brinton,2000)		210-4000	70-600		70-200	0.7-1.0	70-1000	20-200
EPA (Henri, 1991)		2800	1500		1200	39	300	420
0-30-0-40	La Villa	205.56	12.6	197.0	272.6	4.2	3.79	6.63
12-24-12	La Villa	59.9	2.6	35.0	16.92	0.69	1.27	0.01
Sulfato de Mg	La Villa	44.65	0.01	0.01	5.62	0.51	0.001	0.01
Sulfato de K	La Villa	72.83	17.2	16.0	22.43	0.51	1.49	0.01
10/10/1940	La Villa	66.24	25.2	25.0	13.02	0.61	1.75	0.01
Nitrato de K	La Villa	315.85	18.2	5.0	10.41	0.5	1.37	0.01
Urea	La Villa	83.08	11.1	19.0	10.21	0.54	0.001	0.01
Valor de Referencia fertilizantes fosforados*		50-1450	1-300		66-245	0.1-170	7-225	7-38
Valor de referencia Fertilizantes Nitrogenados*		1.3-25	1-15		3.2-19	0.05-8.5		0.8-14

Fuente*Alloway,(1995), Kabata-Pendias y Pendias 1984 Colmer y Sánchez 2000 UE 2003/2003

Con relación a los abonos orgánicos ver Tabla 18, los valores encontrados están por debajo del intervalo adecuado sugerido por Alloway (1995). Sin embargo, los fertilizantes sintéticos como el nitrato de potasio y urea mostraron valores de Zn superiores a los recomendados para los fertilizantes nitrogenados (25.0 mgkg^{-1}). Igualmente, el nivel de Cr encontrado en el fertilizante 0-30-0-40 fue superior al nivel considerado adecuado de (245 mgkg^{-1}).

8 Concentración total de metales pesados en cultivos.

Tabla 19 Contenido total de metales pesados para los principales cultivos. Cuenca río La Villa. 2016-2017.

		Cu	Mn	Zn	Cr	Cd	Pb	Ni	As
Cuencas	Cultivo	mgkg⁻¹							
Cuenca Alta	maíz	5.7	0.001	10.4	9.0	0.62	2.48	5.71	103.2
	caña	7.48	1.06	10.1	35.6	0.72	4.19	5.94	162.5
	poroto	101.8	88.2	209.4	5.2	0.65	5.74	6.96	0.001
	café	15.4	8.1	38.4	3.8	0.79	4.29	6.54	143.8
	plátano	77.2	306.7	130.7	2.51	0.6	6.54	5.35	95.7
	arroz	9.6	9.58	28.9	13.6	0.64	4.4	6.13	0.001
Cuenca Media	maíz	39.5	36.4	77.7	4.6	0.57	4.69	6.04	0.001
	sandía	71.4	131.7	161.4	2.6	0.75	6.51	6.81	6.1
	pepino	17.1	104.9	43.3	16.1	0.74	3.81	7.61	0.001
	zapallo	57.8	71.1	141.4	3	0.68	6.5	7.38	0.001
	tomate	84.8	57.2	178.4	3.3	0.84	7.66	6.57	0.001
Cuenca baja	sandía	16.4	23.1	39.2	3.5	0.87	5.07	8.36	79.1
	tomate	16.8	59.8	58.6	7.6	0.85	6.69	8.4	0.001
	maíz	23	37.2	25.3	4.9	0.75	4.33	8.26	0.001
	pasto Alicia	6.5	0.001	10.3	22.3	0.67	3.34	5.83	132.85
	melón	43.7	16.9	67.9	10.8	0.81	5.93	10.78	0.001
	ají	26.8	19.1	19.2	4.4	0.71	5.07	8.13	101.8
Kabata-Pendias (2001)	y Pendias	5-20	300	50-100	2	0.05-0.5	0.5-10	01-10	0.1-1.0

El muestreo aleatorizado de los principales cultivos producidos en la cuenca del río La Villa, en épocas lluviosa y seca, se realizó en parcelas de productores coincidiendo con el tiempo de cosecha agrícola y de corte de pasto en fincas ganaderas. Los resultados obtenidos como se detalla en la Tabla 19, están basados en los valores recomendados por Kabata-Pendias y Pendias (2001). Se encontraron mayores concentraciones totales para metales como: Cu, Cr, Cd y As en plantas de cultivos de consumo masivo agrícola y pasto.

Los fungicidas poseen altos valores de Cu, algunos fertilizantes tienen elevadas concentraciones de Cr y se sabe que el As forma parte de muchas moléculas que se comercializan en el mercado como insecticidas.

Según Castilho et al. (1993), el Cu en el suelo, los iones presentan una alta afinidad para formar complejos con la materia orgánica. De esta forma, es frecuente que la materia orgánica del suelo sea el factor más importante en determinar la biodisponibilidad del Cu

Por lo tanto, además del suelo, las plantas son un elemento importante a considerar en los procesos de contaminación, esto es especialmente relevante en zonas agrícolas con actividades intensivas, ya que la transferencia de metales pesados a los seres humanos puede producirse de manera directa (Hamilton, 1995; Kabata-Pendias, 2001; Peris,2006).

9 Análisis estadísticos.

9.1.1 Análisis de Varianza

Según resultados del análisis de varianza (Tablas 20 y 21), el Cu y el Zn no mostraron diferencias estadísticamente significativas para ninguna de las variables consideradas.

9.1.2 Cobre Total

Tabla 20 Análisis de varianza del contenido de Cu

Cu Total (mg kg)	N	R ²	R ² Aj	CV	
	41	0.32	0.06	113.09	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Epoca	12539.77	1	12539.77	2.78	0.1062
Cuenca	6797.57	2	3398.79	0.75	0.4798
Epoca*Cuenca	10854.28	2	5427.14	1.2	0.3149
Tipo Muest	8828.25	1	8828.25	1.96	0.1725
Epoca*Tipo Muest	95.36	1	95.36	0.02	0.8854
Cuenca*Tipo Muest	12222.72	2	6111.36	1.35	0.2739
Epoca*Cuenca*Tipo Muest	3448.17	2	1724.09	0.38	0.6858
Error	130834.13	29	4511.52		
Total	191574.16	40			

Medias no son significativamente diferentes ($p > 0.05$)

9.1.3 Zinc Total

Tabla 21 Análisis de varianza del contenido de Zn

Zn Total (mg kg)	N	R ²	R ² Aj	CV	
	41	0.43	0.21	30.02	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Época	1.22	1	1.22	2.40E-03	0.9614
Cuenca	2546.91	2	1273.45	2.48	0.1017
Época*Cuenca	3271.46	2	1635.73	3.18	0.050
Tipo Muestra	616.96	1	616.96	1.2	0.2825
Época*Tipo Muestra	1183.67	1	1183.67	2.3	0.1401
Cuenca*Tipo Muestra	1928.14	2	964.07	1.87	0.1716
Época*Cuenca*Tipo Muestra	999.48	2	499.74	0.97	0.3905
Error	14919.56	29	514.47		
Total	26181.32	40			

Época	Cuenca	Medias	n	E.E.		
seca	media	91.31	7	8.66	A	
seca	baja	84	6	9.26	A	
lluviosa	media	79.59	5	10.35	A	B
lluviosa	alta	78.4	7	8.66	A	B
lluviosa	baja	70.97	9	7.61	A	B
seca	alta	52.59	7	8.66		B

9.1.4 Hierro Total

El hierro mostró diferencia estadísticamente significativa entre las cuencas (Tabla 22). Al realizar la comparación de medias por medio de la prueba de LSD Fisher, se observó que no hay diferencia entre las cuencas media y baja, pero estas sí mostraron tener mayor contenido de Fe que en la cuenca alta. Los suelos de la región son ricos en óxidos de hierro por lo que por efectos de la erosión desde la cuenca alta también se pueden dar enriquecimientos en las cuencas media y baja (Villarreal et al. 2017).

Tabla 22 Análisis de varianza del contenido de Fe

Fe Total (mg/kg)	N	R ²	R ² Aj	CV	
	41	0.39	0.16	10.04	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Epoca	1902368.31	1	1902368.31	0.52	0.475
Cuenca	40512135.1	2	20256067.5	5.58	0.0089
Epoca*Cuenca	9824267.01	2	4912133.51	1.35	0.2744
Tipo Muest	3042289.82	1	3042289.82	0.84	0.3676
Epoca*Tipo Muest	216041.95	1	216041.95	0.06	0.809
Cuenca*Tipo Muest	5991163.22	2	2995581.61	0.82	0.4483
Epoca*Cuenca*Tipo Muest	4582283.27	2	2291141.63	0.63	0.5393
Error	105324351	29	3631874.16		
Total	173256316	40			

Cuenca	Medias		
media	19963.65	A	
baja	19507.88	A	
alta	17613.96		B

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes ($p > 0.05$)

9.1.5 Manganeso Total

El Mn mostró diferencia estadística altamente significativa entre cuencas y tipo de muestra y significativa en la interacción época*tipo muestra (Tabla 23). Igual que en el caso del Fe, se muestra un enriquecimiento en las cuencas media y baja al realizar la comparación de medias entre cuencas. Siendo que en los suelos abundan los óxidos de Fe y Mn. Aunque

también se puede atribuir parte de ese enriquecimiento al uso de agroquímicos ya que muchos contienen elevadas cantidades.

También se observó mayor contenido en el suelo que en los sedimentos. En el suelo fue mayor el contenido en la época seca que en la lluviosa, sin embargo, en los sedimentos no hubo diferencia entre las medias por época.

Tabla 23 Análisis de varianza del contenido de Mn

Mn Total (mg/kg)	N	R ²	R ² Aj	CV	
	41	0.70	0.59	31.21	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Epoca	324593.73	1	324593.73	3.4	0.0754
Cuenca	2289895.99	2	1144948	11.99	0.0002
Epoca*Cuenca	28878.89	2	14439.45	0.15	0.8603
Tipo Muest	2914002.72	1	2914002.72	30.53	<0.0001**
Epoca*Tipo Muest	411288.91	1	411288.91	4.31	0.0469*
Cuenca*Tipo Muest	469505.68	2	234752.84	2.46	0.1031
Epoca*Cuenca*Tipo Muest	193593.02	2	96796.51	1.01	0.3752
Error	2768175.37	29	95454.32		
Total	9335146.39	40			

Cuenca	Medias	n	E.E.		
baja	1269.38	15	81.62	A	
media	1081.77	12	91.93	A	
alta	705.58	14	83.43		B

Tipo Muest	Medias	n	E.E.		
Suelo	1292.54	19	72.82	A	
Sedimento	745.28	22	67.14		B

Epoca	Tipo Muest	Medias	n	E.E.			
seca	Suelo	1486.67	9	102.99	A		
lluviosa	Suelo	1098.42	10	102.99		B	
lluviosa	Sedimento	756.76	11	95.87			C
seca	Sedimento	733.81	11	94.01			C

9.1.6 Cromo Total

El Cr solo mostró diferencia significativa para las épocas, encontrándose mayor contenido en la época seca que en la lluviosa (Tabla 24).

Tabla 24 Análisis de varianza del contenido de Cr

Cr Total (mg/kg)	N	R ²	R ² Aj	CV	
	41	0.34	0.08	45.5	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Epoca	4222.75	1	4222.75	4.81	0.0365*
Cuenca	1015.54	2	507.77	0.58	0.5672
Epoca*Cuenca	270.26	2	135.13	0.15	0.8581
Tipo Muest	2799.96	1	2799.96	3.19	0.0846
Epoca*Tipo Muest	174.78	1	174.78	0.2	0.6588
Cuenca*Tipo Muest	2766.48	2	1383.24	1.58	0.2242
Epoca*Cuenca*Tipo Muest	2271.3	2	1135.65	1.29	0.2898
Error	25467.47	29	878.19		
Total	38375.44	40			

Epoca	Medias	n	E.E.		
seca	75.77	20	6.69	A	
lluviosa	54.93	21	6.75		B

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes ($p > 0.05$)

9.1.7 Cadmio Total

El Cd únicamente mostró diferencia significativa entre las cuencas. Siendo que la concentración en la cuenca baja fue mayor en la alta, pero no fue diferente estadísticamente a la concentración en la cuenca media (Tabla 25).

Tabla 25 Análisis de varianza del contenido de Cd

Cd Total (mg/kg)	N	R ²	R ² Aj	CV	
	41	0.38	0.14	35.57	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Epoca	8.50E-04	1	8.50E-04	0.03	0.8611
Cuenca	0.21	2	0.1	3.82	0.0336
Epoca*Cuenca	0.08	2	0.04	1.43	0.2559
Tipo Muest	0.07	1	0.07	2.68	0.1123

Epoca*Tipo Muest	0.06	1	0.06	2.03	0.1645
Cuenca*Tipo Muest	0.04	2	0.02	0.76	0.4773
Epoca*Cuenca*Tipo Muest	0.06	2	0.03	1.04	0.3672
Error	0.79	29	0.03		
Total	1.27	40			

Cuenca	Medias	n	E.E.		
baja	0.56	15	0.04	A	
media	0.46	12	0.05	A	B
alta	0.39	14	0.04		B

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes ($p > 0.05$)

9.1.8 Níquel Total

El Ni presentó diferencia altamente significativa a nivel de las cuencas y en la cuenca media fue donde se observó la mayor concentración del metal (Tabla 26).

Tabla 26 Análisis de varianza del contenido de Ni

Ni Total (mg/kg)	N	R²	R² Aj	CV	
	41	0.46	0.25	65.44	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Epoca	0.44	1	0.44	0.03	0.8661
Cuenca	195.17	2	97.59	6.43	0.0049
Epoca*Cuenca	66.18	2	33.09	2.18	0.1312
Tipo Muest	0.87	1	0.87	0.06	0.8122
Epoca*Tipo Muest	11.96	1	11.96	0.79	0.3821
Cuenca*Tipo Muest	58.01	2	29	1.91	0.1661
Epoca*Cuenca*Tipo Muest	7.68	2	3.84	0.25	0.7781
Error	440.17	29	15.18		
Total	814.07	40			

Cuenca	Medias	n	E.E.		
media	9.03	12	1.16	A	
baja	5.56	15	1.03		B
alta	3.43	14	1.05		B

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes ($p > 0.05$)

9.1.9 Plomo Total

El Pb presentó mayor concentración en el suelo que en los sedimentos, por esta razón se observa que hay diferencia estadísticamente significativa en tipo de muestra (Tabla 27).

La presencia de Pb en la cuenca puede ser debido a efectos de la minería clandestina como ocurre en Chile, Brasil y otros lugares (Espinosa y Espinosa, 2005).

Tabla 27 Análisis de varianza del contenido de Pb

Pb Total (mg/kg)	N	R²	R² Aj	CV	
	41	0.28	0.01	76.49	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Epoca	1.91	1	1.91	0.44	0.5142
Cuenca	5.58	2	2.79	0.64	0.5362
Epoca*Cuenca	2.96	2	1.48	0.34	0.7163
Tipo Muest	25.3	1	25.3	5.78	0.0228
Epoca*Tipo Muest	0.8	1	0.8	0.18	0.6714
Cuenca*Tipo Muest	8.08	2	4.04	0.92	0.4087
Epoca*Cuenca*Tipo Muest	3.33	2	1.66	0.38	0.6874
Error	126.98	29	4.38		
Total	177	40			

Tipo Muest	Medias	n	E.E.		
Suelo	3.51	19	0.49	A	
Sedimento	1.89	22	0.45		B

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes ($p > 0.05$)

9.1.10 Arsénico Total

El As presentó diferencia altamente significativa dependiendo de la época del muestreo. En la época seca mostró mayor concentración del metal que en la lluviosa. El As está presente en gran cantidad de pesticidas y también está relacionado con la mineración del oro (Espinosa y Espinosa, 2005) (Tabla 28).

Tabla 28 Análisis de varianza del contenido de As

As Total (mg/kg)	N	R²	R² Aj	CV	
	41	0.34	0.08	89.15	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Epoca	398.27	1	398.27	8.26	0.0075
Cuenca	132.86	2	66.43	1.38	0.2683
Epoca*Cuenca	145.79	2	72.89	1.51	0.2375
Tipo Muest	52.46	1	52.46	1.09	0.3056
Epoca*Tipo Muest	10.5	1	10.5	0.22	0.6443
Cuenca*Tipo Muest	31.03	2	15.51	0.32	0.7275

Epoca*Cuenca*Tipo Muest	7.59	2	3.8	0.08	0.9245
Error	1398.98	29	48.24		
Total	2106.06	40			

Época	Medias	n	E.E.		
seca	10.88	20	1.57	A	
lluviosa	4.48	21	1.58		B

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes ($p > 0.05$)

10 CONCLUSIONES.

- ✓ Las muestras de suelo de la época lluviosa y seca no mostraron alto contenido de metales pesados en la cuenca alta, media y baja, con excepción del Fe y Mn.
- ✓ Los resultados obtenidos en muestras de sedimentos superficiales de la cuenca del río La Villa, mostraron que el manganeso, cromo y arsénico superaron los niveles recomendados por las normas internacionales.
- ✓ Los resultados de los análisis de muestras de aguas en la cuenca alta, media y baja colectadas en época lluviosa y seca mostraron altos niveles de Mn, Zn, Cr, Pb proveniente, probablemente, de las actividades mineras, agrícolas y pecuaria que se desarrollan.
- ✓ En cuanto a los resultados de los análisis de la leche cruda de bovino en la cuenca media- baja se observó elevada presencia de arsénico en las muestras obtenidas al ordeño.
- ✓ Los fungicidas y herbicidas utilizados en actividades agrícolas mostraron presencia de metales pesados como Cu, Zn, Cr y Ni.

- ✓ Se observó en algunos cultivos dentro de la cuenca la presencia de algunos metales pesados como Cu, Cr, Cd, As donde valdría continuar monitoreando las zonas para estudios futuros.
- ✓ El estudio de metales pesados en suelos de usos agropecuario despierta el interés ya que se realiza la incorporación de enmiendas y aplicación de productos fitosanitarios la cual puede llegar a la cadena trófica por la acumulación en los alimentos con efectos en la salud humana.

11 RECOMENDACIONES

- Los contenido de metales pesados totales se comparó usando como referencia las normas internacionales como la U E (directiva 86/278) y US EPA (1993). Para el control del contenido de los valores más altos que se encuentra en la zona de influencia del río La Villa con uso agropecuario.
- En la República de Panamá se deben crear leyes para establecer límites permisibles de metales pesados en suelos y sedimentos.
- En nuestro país se deben dotar a los laboratorio del Estado que no cuentan con el equipo necesario para el análisis de metales pesados y establecer normas de criterios básicos para evaluar, prevenir y mitigar a gran escala los impactos ambientales por la acumulación y movilización de metales pesados aportados por la agricultura, y la ganadería producto de activad antropogénica.
- Se debe crear un plan con los recursos necesarios para la financiación y liderado por entidades ambientales panameñas con programas de inventario en áreas de producción agrícola e industrial afectada por actividades antrópicas.

- Se recomienda realizar un inventario de los fertilizantes importados en el país para la agricultura y someterlos a los respectivos análisis de metales pesados.
- Se deben seguir monitoreando las cuencas del río La Villa y los afluentes secundarios que vierten sus aguas al río principal y que están vinculada a la agricultura y la ganadería.
- Evaluar y analizar las diferentes clases mineralógicas de arcillas.
- Comparar las diversas metodologías de extracción secuencial de metales pesados.

12 BIBLIOGRAFÍA

2005 Division of Toxicology. ATSDR Information Center: <http://www.atsdr.gov/toxfag.html#bookmark05>.

ADRIANO, D.C. (1986). Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer Verlag, New York, etc. 533 págs.

ALLAN, J. E. 1961. The use of organic solvents in atomic absorption spectrophotometry. *Spectrochim. Acta* 17:467.

ALLOWAY, B. J. (1990). "Soil processes and the behaviour of metals" en "Heavy Metals in Soils". B.J. Alloway (et.), Blackie and Son, Ltd., Gran Bretaña

AL-OTHMAN, Z. A., ALI, R., AL-OTHMAN, A.M., ALI, J., A. HABIL, M., 2012. Assessment of toxic metals in wheat crops grown on selected soils of Khyber Pakhtoon Khaw, Pakistan, irrigated by different water sources. *Arab. J. Chem.* 4–11. doi:10.1016/j.arabjc.2012.04.006.

ATARO, A., MCCRINDLE, R.I., BOTHA, B.M., MCCRINDLE, C.M.E., NDIBEWU, P.P., 2008. Quantification of trace elements in raw cow's milk by inductively coupled

- plasma mass spectrometry (ICP-MS). Food Chem. 111, 243–248.
doi:10.1016/j.foodchem.2008.03.056
- BADILLO, J.F.; POMARFS, G.L. (1990). "Metales" en "Curso básico de Toxicología Ambiental". L.A. Albert (ed.), 2ª ed., Editorial Limusa, S.A., México.
- BATLEY, G.T., GARDINER, D. (1977) Sampling and storage of natural water for trace metal analysis. Water Res. 11, 745-756.
- BOUYOUCOS, G.J. 1962. Hydrometer method Improved for making particle size analysis of soils. Agron. J. 54 464-465.
- BUBB, J. M., LESTER, J.N. (1994) Antropogenic heavy metals inputs to Lowland River systems, a case study. The River Stour, U.K. Water, Air and Soil Pollution 78, 279-296.
- CASAS, J.M., RUBIO, R., RAURET, G. (1990) Estudio de los sedimentos del río Cardener II. Contaminación por metales pesados. Tecnología del agua 74, 17-24. Commission, DG Environment. www.europa.eu.int.
- CASTILHO, P., CHARDON, W.J. and SALOMONS, W. 1993. Influence of cattle-manure slurry application on the solubility of cadmium, copper, and zinc in a manured acidic, loamy-sand soil. J. Environ. Qual.. 22: 689-697.
- COLOMBO L.D., MANGIONES S.B & FIGLIOGLIA A., 1998 soil profile distribution of heavy metals in soil attended with sewage sludge for eight years.
- CONAMA 1986 Evaluación de pesticidas y metales pesados en especies de peces e invertebrados marinos en la Bahía de Panamá. Informe de avance CONPACSE. Comisión nacional del medio ambiente de Panamá universidad de Panamá. 21 pag
- COPANIT 21- 393 Agua calidad de agua toma de muestra (vigente).
<http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/pan98883.pdf> consultado 03/01/2019

CSUROS, M y C. CSUROS. 2002 . Environmental sampling and analysis for metals. Lewis Publisher.372pp.

DGNTI-COPANIT 24- 99 Reutilización de las aguas residuales tratadas (vigente).

<http://www.miambiente.gob.pa/images/file/COPANIT-24-99-CALIDAD-DE-AGUA-REUTILIZACION-DE-LAS-AGUAS-RESIDUALES-TRATADAS.pdf>

consultado 03/01/2019

DGNTI-COPANIT 35- 2000 descarga de afluentes líquidos directamente a cuerpo y masas de aguas superficiales y subterráneas (Vigente).

<http://miambiente.gob.pa/images/file/COPANIT-35-2000>

[DESCARGA%20DE%20EFLUENTES%20LIQUIDOS%20DIRECTAMENTE%20A%20CUERPOS%20Y%20MASAS%20DE%20AGUA%20SUPERFICIALES%20Y%20SUBTERRANEAS.pdf](http://miambiente.gob.pa/images/file/COPANIT-35-2000) consultado 03/01/2019

DOMÉNECH, X. El impacto de los contaminantes. Miraguano. Química del sedimento. 1997. pp 190.

Espinoza González, J. (1983), Situación actual del uso, producción y comercialización de plaguicidas en Panamá. Instituto de Investigación Agropecuaria de Panamá (IDIAP), 25 p.

FAO/PNUMA (1981), Los recursos forestales de la América tropical. Informe Técnico N° 1 del Proyecto de Evaluación de los Recursos Forestales Tropicales (UN 32/6.1301-78-04). Roma, Organización para la Agricultura y la Alimentación, 343 pp.

FAVRETTO, L G; MARLETTA, G P; BOGONI, P; FAVRETTO, L. 1989. Chemometric studies of some trace elements in cow's milk. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 189(2):123-127.

- FUENTES, H.; SÀNCHEZ, E.; RODRÌGUEZ, M.; et al. 2005. Metales pesados en leche cruda de bovinos. México. Rev. de la Fac. de Salud Pública y Nutrición: 60 – 66
- GIL, C., BOLUDA, R., RAMOS, J. (2004). Determination and evaluation of cadmium, lead and nickel in greenhouse soils of Almeria (Spain). *Chemosphere* 55, 1027-1034.
- GIMENO GARCÍA, E., ANDREU, V., BOLUDA, R. (1999). Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution* 92, 19-25.
- GIMENO-GARCÍA, E. (1993). Impacto de la actividad agrícola y especiación química de metales pesados en un suelo de arrozal del parque natural de l'Albufera (Valencia). Memoria para optar al grado de Licenciada en Ciencias Biológicas. Valencia.
- GOMEZ, I.; NAVARRO-PEDREÑO, J.; MATAIX, J. (1993). "Metabolismo de Oligoelementos en Plantas" en *Metales en Sistemas Biológicos*". A. Mas, J.M. Azcue (eds.), Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona.
- HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, L., & GONZÁLEZ PÉREZ, C. (2002). *Introducción al Análisis Intrumental*. Barcelona, España: Ariel Ciencia.
- Illueca, J. (1977), Impacto ambiental de los proyectos de desarrollo. Referencia especial a la Provincia de Chiriquí. Estudio Especial No.5. Panamá, Ministerio de Planificación y Política Económica, Dirección de Planificación y Coordinación Regional
- LICATA, P; TROMBETTA, D; CRISTANI, M; GIOFRE, F; MARTINO, D; CALO, M; NACCARI, F. 2004. Levels of “toxic” and “essential” metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy. *Environment International*, 30(1), 1-6 pag.
- LIDE, R, D. 1997 *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press 78th edition. Boca Raton, FL, 2512pp.

- MAHLER, R.L. 2003. General overview of nutrition for field and container crops. In: RILEY, L. E.; DUMROESE, R. K.; LANDIS, T. D. TECH COORDS. National Proceeding: Forest and Conservation Nursery Associations. 2003 June 9-12; Coeur d'Alene, ID; and 2003 July 14-17; Springfield, IL. Proc. RMRS-P-33
- MANRIQUE, A.; SANZ, A.M.; NEBREDA, A.M.; RODRIGUEZ, F.J.; ARROYO, M.L (1980). An. Inia/Ser. Recursos Naturales, 4: 97-112.pag
- MARIN, R. (1995) Análisis de aguas y ensayos de tratamiento. Ed. PACMER, S.A. Barcelona, pp 719. SUES, M.J. (1982) Examination of Water for Pollution Control. A reference manual. v.1: Sampling, data analysis and laboratory equipment. Pergamon Press, Oxford, pp 531.
- MARMO I. 2003. Heavy metals in the context of EU policies on soil and waste. European Mason, B. 1992. Preparation of soil sampling protocols: sampling techniques and strategies. US EPA, EPA/600/R-92/128. 169 pp.
- MCGRATH, S., CHANG, A.C., PAGE, A.L., AND WITTER, E. 1994. Land application of sewage sludge: scientific perspectives of heavy metal loading limits in Europe and United States. Enviroment rev. 2, 108.
- MCMILLAN, J.H & SCHUMACHER,S. (2001) Research in education;A conceptual introduction (5a ed). New York: Addisom Wesley Longman.
- Método normalizados para el análisis 1992 APHA, AWWA, WPCF. Díaz de santos Madrid España 1830 pag
- NORMA GUATEMALTECA OBLIGATORIA, NGO 44006. 2004. Fertilizantes, enmiendas y acondicionadores de suelo. Toma y preparación de muestras. COGUANOR- Comisión Guatemalteca de Normas.

- Norma Oficial Mexicana, NOM-021-RECNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudio de muestreo y análisis. pp75.
- OLIVER, M. A, 1997. Soil and human health : a review. Eur.. J. Soil Sci. 48, 573–592. doi:10.1046/j.1365-2389.1997.00124.x
- PEECH M. 1965. Hydrogen ion activity. In: Methods of soil analysis. C.A. Black ed. Vol II Agronomy 9. ASA. Madison, Wisconsin, USA. pp. 914-935.
- PÉREZ GONZÁLEZ GUSTAVO. Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados, Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la determinación de gradientes de polución. Universitat Autònoma de Barcelona, 2005.
- PERIS MENDOZA, M. 2006. Estudio de metales pesados en suelos bajo cultivos hortícolas de la provincia de Castellon, España. Tesis doctoral, Universidad de Valencia, España. 247 pp.
- PLATH, C.V. (1979), República de Panamá: Uso potencial de la tierra. Mapa. Panamá, Ministerio de Planificación y Política Económica, 1 p.
- Presencia De Metales Pesados arsénico y mercurio En Leche De Vaca Al Sur De Ecuador, Norma Técnica Ecuatoriana NTE 0009:2008 consultado 04/4/2018 <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/8836/1/Presencia%20de%20metales%20pesados%20arsenico%20y%20mercurio%20en%20leche%20de%20vaca%20a%20sur%20de%20Ecuador.pdf>
- PULS, R. 1994. Selenium. En: Mineral levels in animal health, 2ª ed. Clearbook:Sherpa International, 230-234.
- REN-JU, S., HUI-LI, T., JIAN-GUO, H., XUE-JUN, G., 2015. ScienceDirect Contents of Trace Metal Elements in Cow Milk Impacted by Different 54–61.

- RODRÍGUEZ, M. 2003. Determinación de presencia y concentración de metales pesados en leche cruda. Facultad de Agronomía de la Universidad Autónoma de Nuevo León, pág. 86.
- SACHDEV, S. L. & P. W. WEST. 1970. Concentration of trace metals by solvent extraction and their determination by atomic absorption spectrophotometry. *Environ. Sci. Technol.* 4:749.
- TAKATSU, A., UCHIUMI, A. (1998) Abnormal arsenic accumulation by fish living in a naturally acidified lake. *The Analyst* 123, 73-75 pag.
- TILLER, K.G. Y MERRY, R.H. (1982). Copper pollution of agricultural soils. *Copper in Soils and Plants*. Academic Press, Sydney, 119-140.
- TUREKIAN, K., WEDEPOHL, K. (1961) Distribution of the Elements in Some Mayor Units of the Earth's Crust. *Geological Society of America Bulletin* 72, 175-192.
- URE, A.M. 1990a. Trace elements in soil: their determination and speciation. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**, 577-581.
- USEPA. (1993). Guidelines for Pollution Classification of Great Lakes Harbor Sediments.
- VALENCIA, I. E. Y B. A. HERNÁNDEZ. 2002. Muestreo de suelos, preparación de muestras y guía de campo. UNAM. 131 pp.
- VILLARREAL, J. NAME, B. 1996. Técnicas de análisis de laboratorio. Instituto de Investigación Agropecuaria de Panamá. 110 pp.
- WALKLEY, A. Y BLAEK, I.A. 1934. An examination of the DegtJareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science* 37 29-38.
- WILLIS, J. B. 1962. Determination of lead and other heavy metals in urine by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.* 34:614.

13 LEGISLACIÓN.

Dentro de todo un proyecto investigativo existen leyes, Decreto, Resoluciones que deberán ser aplicados para obtener un beneficio común.

En Panamá existe una Constitución política que fue aprobada el 11 de octubre de 1972 y reformada en 2004 la cual proporciona el marco para la organización ciudadano del estado panameño. La cual establece en su Artículo 120, que el Estado reglamentará y aplicará oportunamente las medidas necesarias para garantizar que los recursos naturales sean utilizados racionalmente de manera que se evite su degradación y se asegure su preservación, renovación y permanencia.

Mediante el Decreto Ejecutivo No. 58 de 16 de marzo de 2000, se aprueba el REGLAMENTO EL PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE NORMAS DE CALIDAD AMBIENTAL Y LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES.

El Decreto Ejecutivo No.2 de 14 De Enero De 2009 "Por el cual se establece la Norma Ambiental de Calidad de Suelos para diversos usos"

El Artículo 8. A partir del cuarto año de promulgación de este Decreto Ejecutivo, los titulares de las actividades contaminantes, que se encuentren fuera del rango del Índice de Actividad Microbiológica (IAM), establecidos en el Artículo 17 del presente Decreto Ejecutivo, estarán obligados a presentar a la Autoridad Nacional del Ambiente (ANAM) el Informe de Caracterización de Suelos que dependiendo del uso, incluirá los siguientes análisis químicos y microbiológicos.

CAPITULO II

EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE METALES PESADOS EN SUELOS DE USO AGROPECUARIO DENTRO DE LA CUENCA DEL RIO LA VILLA EN LAS PROVINCIAS DE LOS SANTOS Y HERRERA

1 INTRODUCCION.

Las definiciones de “suelo” son muy variadas dependiendo de su función. Desde el punto de vista agrícola, se define como una entidad natural dinámica de la superficie de la tierra donde crecen las plantas, compuesto de minerales, materiales orgánicos y organismos vivos (Rady and Weil, 2002). El suelo es un medio heterogéneo muy complejo que consta de una fase sólida (la matriz del suelo) constituida por minerales y materia orgánica y una fase fluida (la solución y el aire del suelo) que interaccionan entre ellas y con los elementos que entran en el sistema del suelo (Alloway, 1995).

Las extracciones químicas secuenciales constituyen una metodología operativa consistente en la exposición de una muestra sólida frente a una serie de soluciones reactivas de características fisicoquímicas distintas. En campos de investigación relacionados con las ciencias de muestras sólidas que se someten a este tipo de procedimientos son principalmente fragmentos de suelos sedimentos. La finalidad que se persigue al aplicar una metodología de extracción química secuencial es determinar, con la mayor precisión posible, la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza

fisicoquímica. A esta distribución se le ha denominado «especiación», y se ha comprobado que el reparto elemental determinado mediante la aplicación de una metodología de este tipo tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la biodisponibilidad de los elementos químicos en condiciones naturales (Nirel y Morel, 1990).

En la actualidad existe una amplia variedad de protocolos de extracción secuencial que difieren en el número de etapas en la aplicación de los reactivos empleados o en las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrollan.

2 OBJETIVO.

2.1 GENERAL

Conocer a través de procedimientos de extracción secuencial, la concentración de metales pesados en sus diferentes fases (solubles, intercambiables, adsorbidas, ligadas, precipitadas y residuales) en zonas con actividad agropecuaria intensiva dentro de la cuenca del río La Villa.

2.2 ESPECÍFICOS

Determinar la concentración de metales pesados en sus diferentes fases en muestras de suelos y sedimentos de la cuenca del río La Villa en época lluviosa y seca.

3 REVISION DE LITERATURA

3.1 Origen natural

El contenido en elementos metálicos de un suelo libre de interferencias humanas depende en primer lugar de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que conforman el mismo (Adriano, 1986). Una alta concentración de metales puede resultar en ciertos casos de su material geológico sin que haya sufrido una contaminación puntual (Murray, 1996; Tam y Yao, 1998).

La acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ellas son los determinantes de las diferentes concentraciones basales de metales pesados en los sistemas fluviales (aguas, sedimentos y biota) (Adriano, 1986).

3.2 Origen antropogénico.

Se entiende por contaminación de origen antropogénico a la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados.

Actualmente es difícil encontrar una actividad industrial o un producto manufacturado en los que no intervenga algún metal pesado (Wittmann, 1981).

Los principales orígenes antropogénicos de metales pesados pueden ser agrupados de acuerdo con las principales actividades económicas que se realizan en las poblaciones locales que dependen e inciden directamente en la salud del río con actividades agropecuarias (agrícola, ganadero, acuícola), industriales (extracción forestal, bancos de materiales) y doméstico.

3.3 Origen agropecuario.

Los orígenes agrícolas de los metales pesados en las aguas continentales son los causados por la lixiviación de los terrenos de cultivo en los que se ha producido una acumulación previa de dichos elementos debido al uso o abuso de pesticidas, fertilizantes y desechos orgánicos susceptibles de ser utilizados como abono (Rosas Rodríguez, 2001).

El empleo sistemático de fertilizantes, biocidas, y abonos orgánicos son el principal foco de contaminación difusa de los suelos, así como la eliminación incontrolada de los envases de dichos productos, que generalmente son depositados en vertederos para residuos no peligrosos o abandonados en los campos (Fundación MAPFRE, 1994). Los metales presentes en los terrenos alcanzan los cursos de agua no sólo directamente al ser lixiviados por la escorrentía

superficial (aguas de riego y tormentas), sino también indirectamente al infiltrarse desde acuíferos previamente contaminados (Rosas Rodríguez, 2001).

3.4 Especiación.

La forma resultante de la especiación condiciona la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de un mismo elemento, es decir, su comportamiento como contaminante potencial de un determinado medio (Porta et al. 2003).

Los métodos de extracción secuencial son herramientas que se utilizan comúnmente para evaluar el riesgo potencial de liberación de contaminantes metálicos al medio ambiente (Espinosa, 2011). Las extracciones secuenciales se definen como un procedimiento químico en el cual se evalúan las diferentes formas físico-químicas, movilidad y disponibilidad que tienen los metales en un determinado residuo, utilizando para ello diferentes reactivos con diversas capacidades extractantes.

Existe una amplia gama de protocolos de extracción secuencial propuestos por diversos autores (Tessier et al. 1979; Dold, 2003 ; Sahuquillo et al. 2003; Ure et al. 1993, ; Muller et al. 1986). Todos ellos fueron creados en función de las necesidades específicas que implica la disolución de minerales concretos o la liberación de metales específicos. Así, los diversos protocolos existentes difieren en: a) el tipo de reactivo que se utiliza para extraer selectivamente los minerales contenidos en la muestra, b) la cantidad de pasos empleados en el protocolo, y c) las condiciones ambientales en las cuales se realiza el estudio.

Es bien sabido que los metales, que alcanzan niveles excesivos, pueden ejercer serios impactos en humanos, animales y plantas (Kim y Kim, 1999). La toxicidad del metal asociada con los sólidos en el medio ambiente es especialmente preocupante ya que pueden liberarse.

Sin embargo, su impacto ambiental es difícil de evaluar cualitativamente debido a las interacciones complejas entre los metales y los sistemas ecológicos (Kim y Kim, 1999).

Por esta razón, se han propuesto varios procedimientos de extracción secuencial para estudiar la partición (o fraccionamiento) de metales en suelos o sedimentos (Tessier y Campbell, 1988). Se han realizado numerosos estudios para determinar la distribución de especies de metales pesados en plantas y suelos en áreas muy contaminadas (por ejemplo, cerca de antiguas minas y fundiciones, en suelos tratados con lodo de alcantarillado y en áreas urbanas) (Keller y Vedy 1994; Jing y Logan, 1992).

Usando la extracción secuencial, varias formas de metales en un suelo se clasifican frecuentemente según las siguientes categorías (Kersten y Forstner, 1986): (1) fácilmente intercambiables (fácilmente disponibles), (2) unidas a fases de carbonato, (3) ligadas a reducibles fases (óxidos de Fe-Mn), (4) unidos a la materia orgánica, y (5) residuales.

3.4.1 Fase 1: Fracción soluble en agua.

Contiene las especies solubles en agua, fundamentalmente iones libres o complejados por la materia orgánica soluble y otros constituyentes dada su naturaleza y la fácil lixiviación de dicha fracción, es estimada como la fracción más móvil o potencialmente disponible de los metales presentes, ya que, con frecuencia, se encuentran en concentraciones inferiores a los límites de cuantificación de las técnicas instrumentales comúnmente empleadas. Su extracción no requiere de la utilización de extractantes sino más bien de procedimientos físicos como la centrifugación con agua.

3.4.2 Fase 2: Fracción Intercambiable.

En esta fracción se encuentran los metales adsorbidos o retenidos en la superficie de las partículas del suelo por interacciones electrostáticas débiles, metales liberables por procesos de intercambio iónico y metales que pueden coprecipitar en presencia de carbonatos. Mediante cambios de las condiciones de acidez del medio, la composición iónica o la aparición de procesos de adsorción/desorción, se puede variar la movilidad de los metales asociados a esta fracción

3.4.3 Fase 3: Fracción ligada al óxido de Mn al óxido Fe amorfo.

La evaluación de esta fracción de 0.1 M $\text{NH}_3\text{OH-CHL}$ en 0.01M HNO_3 la capacidad de este reactivo para disolver diferente óxido.

3.4.4 Fase 4: Fracción ligada al óxido de Fe.

El reactivo 1 M $\text{NH}_2\text{OH-HCL}$ ácido acético al 25% al movilizar así los metales a ellos asociados incluyen la acción combinada de reactivos que reducen el hierro y el manganeso a sus formas ferrosa y manganosa, respectivamente, junto a agentes capaces de mantener en solución las cantidades liberadas de metales, que suelen ser relativamente elevadas. En los sedimentos este reactivo disuelve algunos silicatos; sin embargo, la disolución del silicato parece ser insignificante en el suelo (Frampton, 1983).

3.4.5 Fase 5 Fracción ligada a la materia orgánica.

En esta etapa se extraen los metales pesados unidos a la materia orgánica. El reactivo es utilizado para la oxidación de la materia orgánica con el peróxido de hidrógeno (30%) 0.02M HNO₃ la cual dependerá de las fracciones que con anterioridad hayan sido tratadas entre los extratantes con soluciones acida para evitar la readsorción por parte de posibles óxidos de hierro liberados en el transcurso de la oxidación, las formas metálicas solubles son liberadas cuando la MO es atacada en condiciones oxidantes severas.

3.4.6 Fase 6 Residual:

Después haber extraído las fracciones anteriores, la parte residual se compone de los metales que se obtuvo mediante la digestión. Estos metales tienen una liberación muy lenta debido a la forma en que se encuentran. El procedimiento habitual de extracción es el de la digestión ácida con ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrado (agua regia 15 ml HCL y 5 ml HNO₃). Sin embargo, en el procedimiento aplicado en este trabajo, esta fase se ha calculado calculando la diferencia entre el metal sorbido de la solución contaminante y la suma de las fracciones extraídas en todas las etapas de la extracción secuencial.

4 MATERIALES Y METODOS.

4.1 Método de Extracción Secuencial aplicado.

La extracción secuencial consiste en tratar de liberar de manera gradual los metales pesados en función de su capacidad de movilización propuesto por (Keller y Vedy 1994). A continuación, de forma más detallada, se mencionan las diferentes fracciones a la que pueden estar unidos los metales: soluble, la fracción intercambiable, la fracción de los óxidos Mn y al oxido de Fe amorfo, fracción ligada al oxido de Fe, la fracción ligada a la materia orgánica y la fracción residual (Figura 2.6)

4.2 Reactivos y materiales de laboratorio

- ❖ Cloruro de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)
- ❖ Ácido nítrico (HNO_3)
- ❖ Ácido clorhídrico (HCl)
- ❖ Ácido acético (CH_3COOH)
- ❖ Peróxido de hidrogeno (H_2O_2)

❖ Agua destilada H₂O

Balanza de precisión: Se utilizó una balanza de precisión, marca OHAUS Adventurer que tiene una capacidad máxima de 520 g y una capacidad mínima 0,001 g de carga. Lógicamente se utilizó este equipo para garantizar la mayor exactitud en el estudio.



Figura 2. 1 Balanza de precisión marca OHAUS Adventurer.

Centrifuga: se utilizó una centrifuga, marca universal 320 R, con una capacidad máxima para 6 muestras, velocidad máxima de 9000 (rpm). En el experimento se centrifugo la muestra en cada una de las etapas del protocolo durante 10 minutos, a 5.000 (rpm), Para separar el extracto.



Figura 2. 2 Centrifuga Universal 320



Figura 2. 3 Plato Caliente Agitador



Figura 2. 4 Reactivo para la extracción de los metales pesados

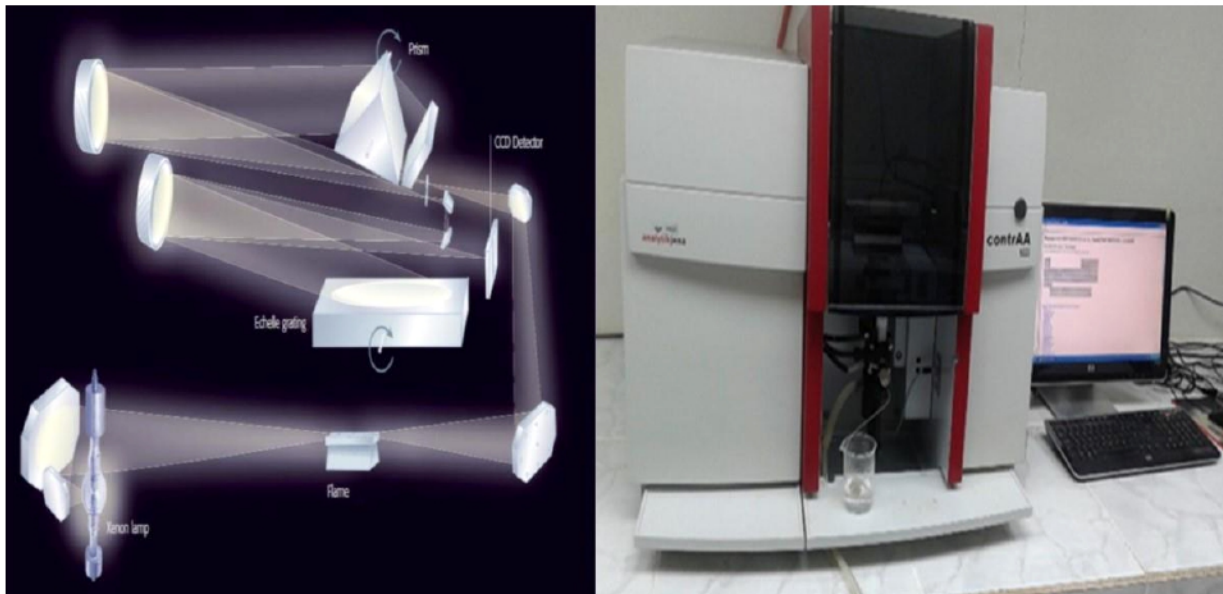


Figura 2. 5 Espectrofotómetro de absorción atómica de fuente continua modelo contrAA 300

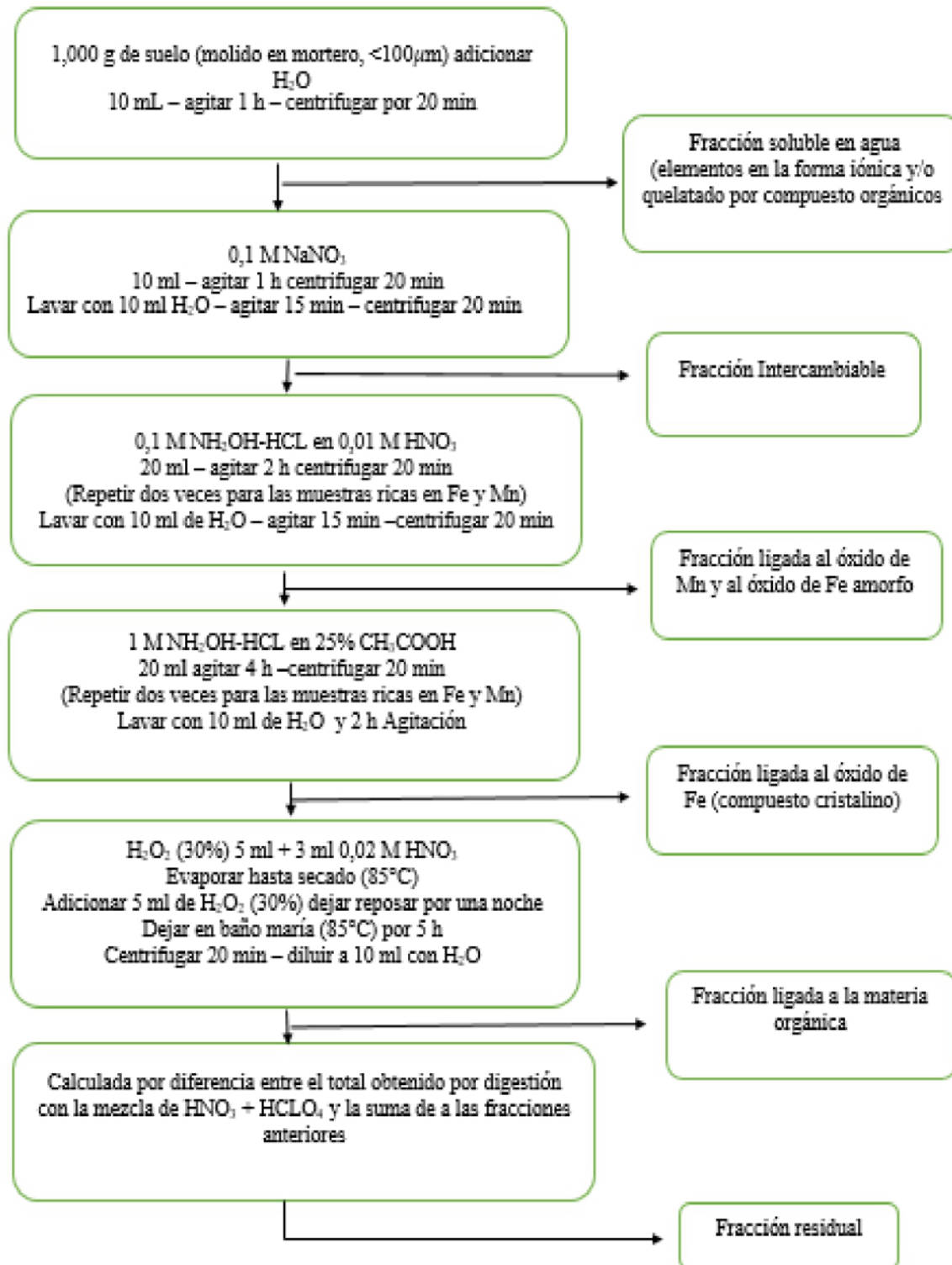


Figura 2. 6 Esquema de extracción secuencial de Keller y Vedy (1994)

5 RESULTADO Y DISCUSIÓN.

5.1 El Cu.

Fraccionamiento del metal Cu (Figura 2.7) se observa en la cuenca alta, media y baja que presenta una afinidad, ligada a la materia orgánica y mayor de 65% a 98% en la fase residual en muestras de suelos y sedimentos en la época lluviosa.

En la época seca se observa una variación comparado con época lluviosa (Figura 2.8) más del 25% se encuentra ligada al óxido de Fe, ligada a la materia orgánica y con mayor porcentaje en la fracción residual con 60% en muestras de suelos y sedimentos en la cuenca , media y baja del río La Villa. Según Leoni y Sartori (1997), este fenómeno podría ser atribuido a la tendencia del Cu a formar iones complejos estables con la materia orgánica.

Según Kabata- Pendias (2001), el Cu puede verse afectado directamente por distintas variables que incluyen el pH, potencial redox, materia orgánica, textura, temperatura y clima estas variables están relacionadas directamente con la solubilidad, movilidad y disponibilidad de este metal.

Según (ATSDR, 2004). El Cu generalmente se adhiere a partículas de materia orgánica, arcilla, suelo y arena, este metal no se degrada en el ambiente.

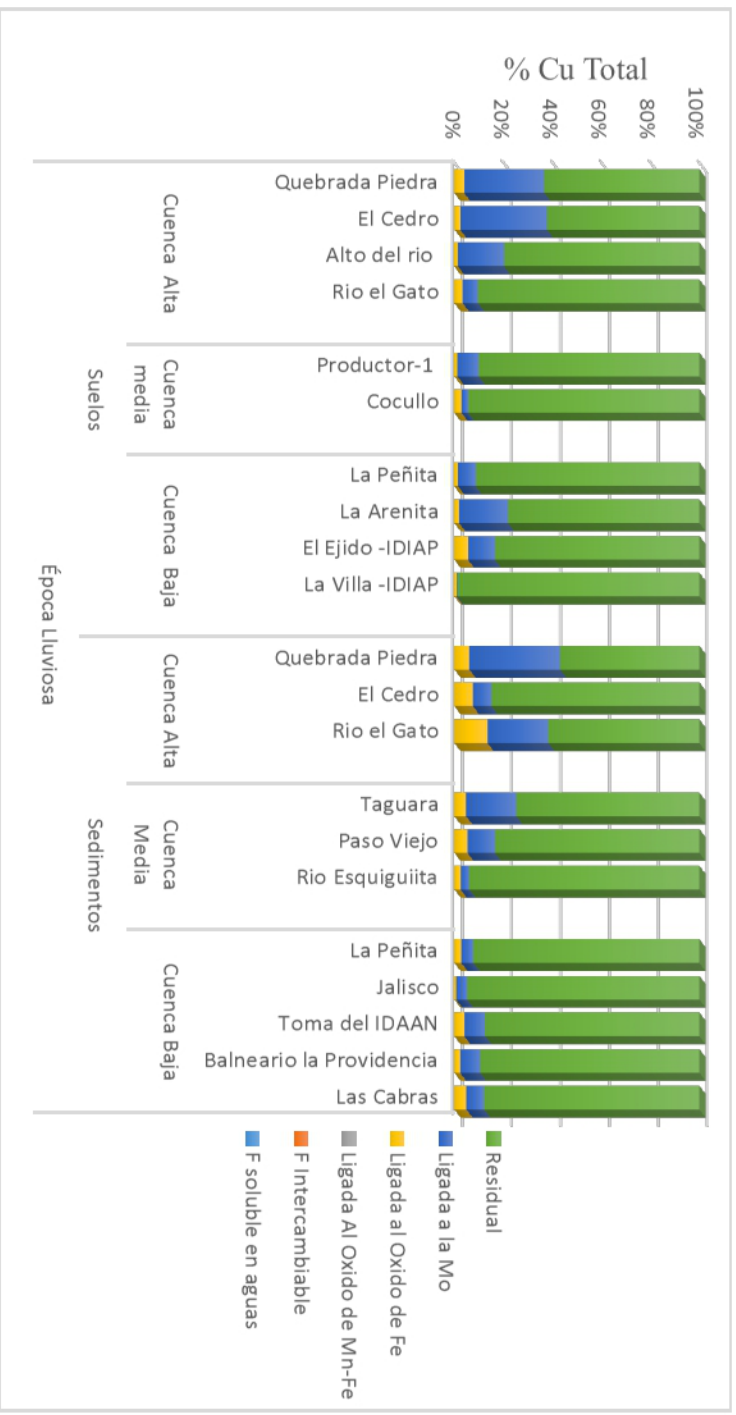


Figura 2. 7 Fraccionamiento de Cu en época Lluviosa.

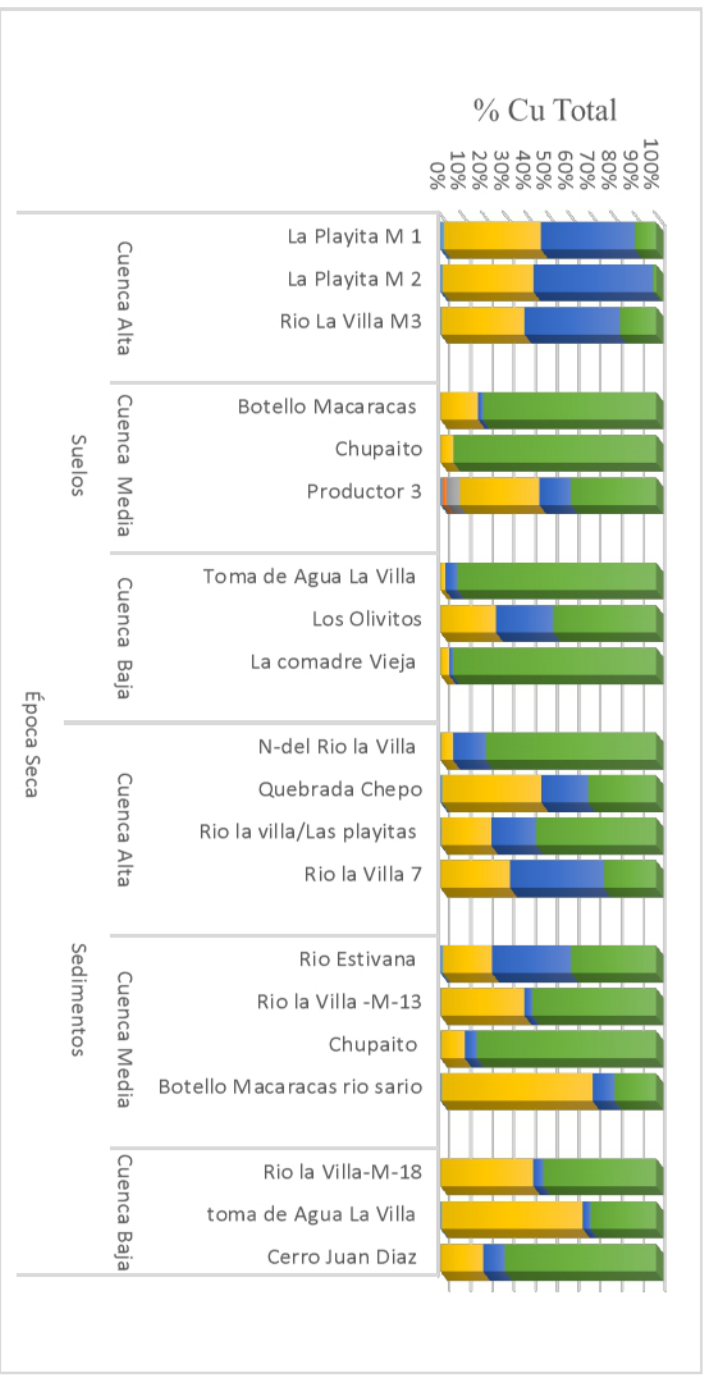


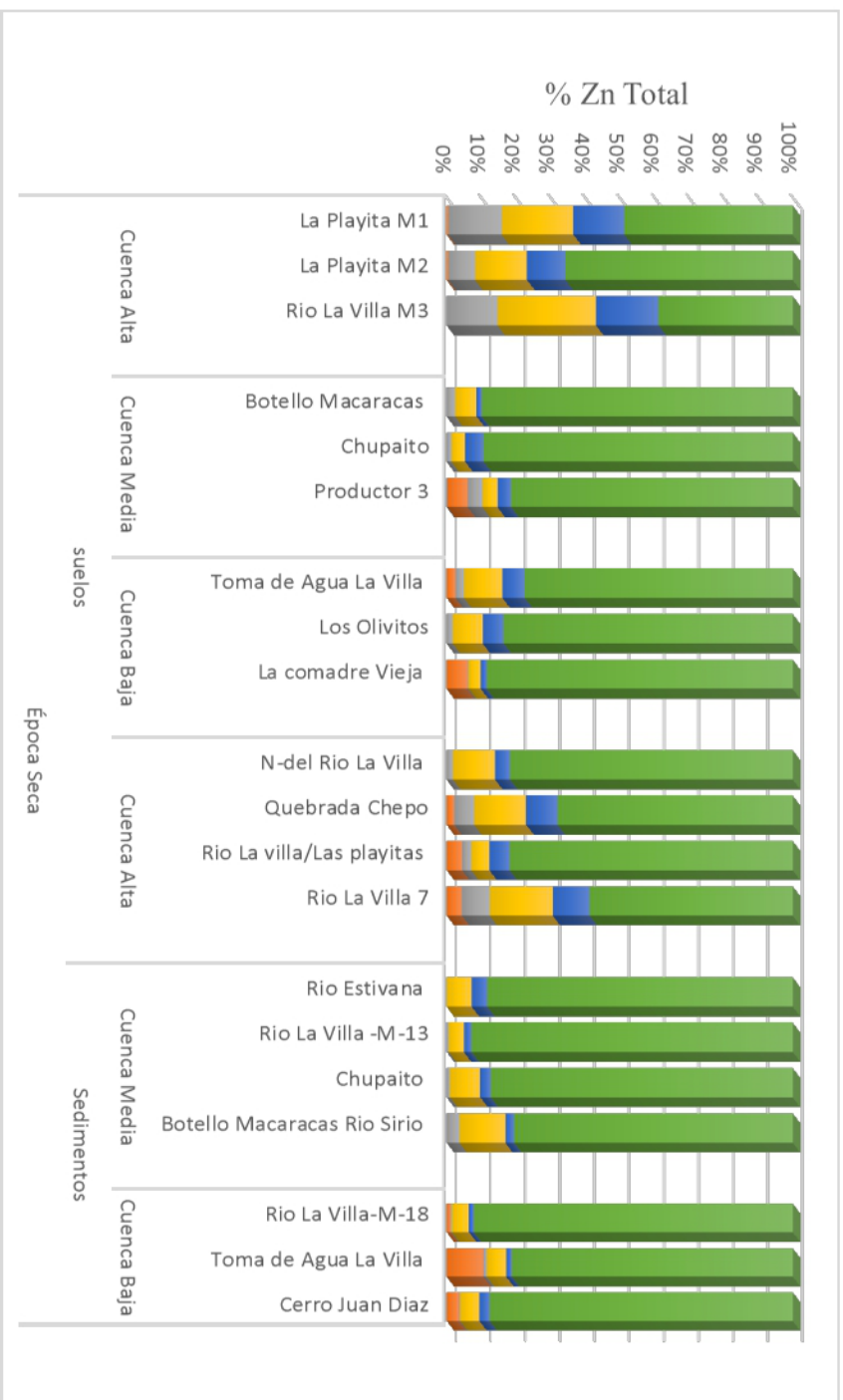
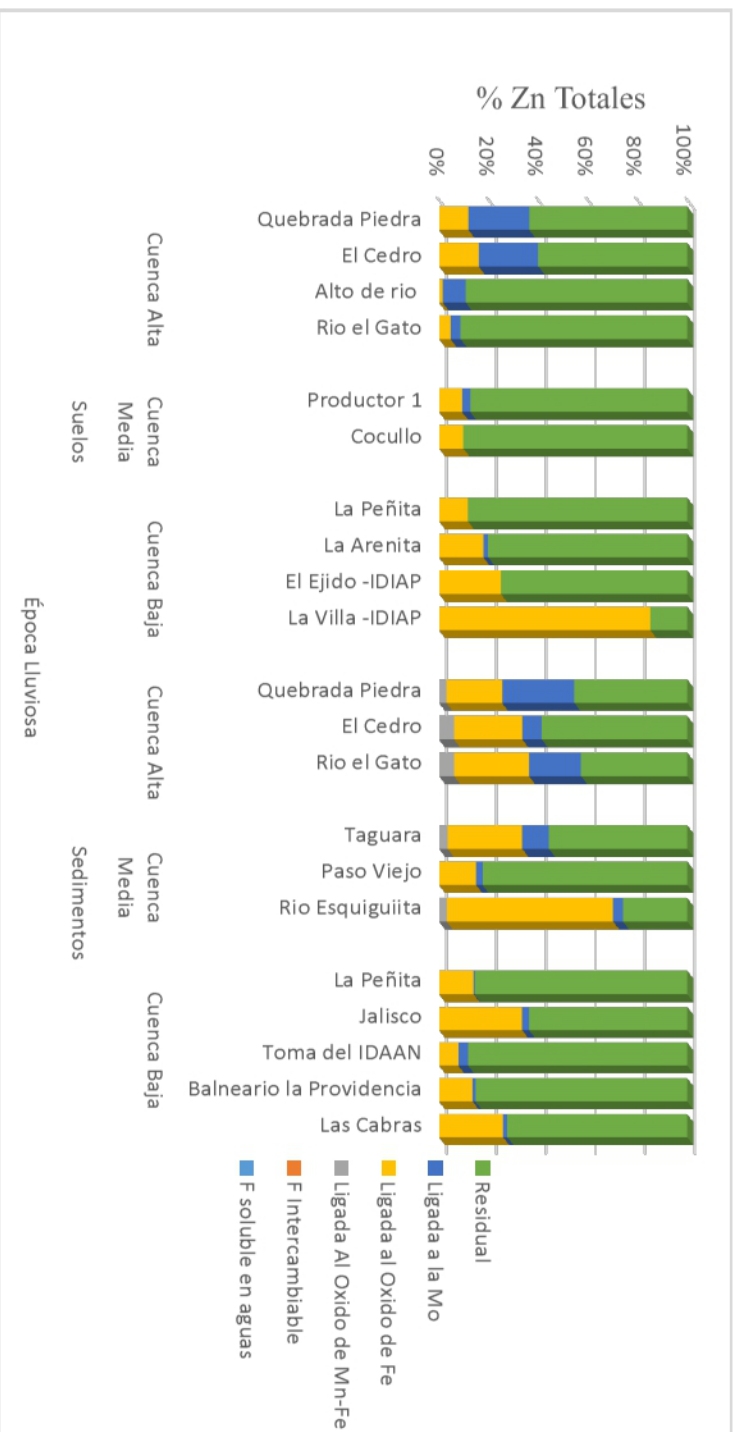
Figura 2. 8 Fraccionamiento de Cu en época seca

5.2 El Zn.

Se puede apreciar en la Figura 2.9, en época lluviosa la distribución porcentual de Zn en la cuenca alta, media y baja del río nos indica preferencia por la fracción residual. Más del 75% en muestras de suelos, en la fracción ligada a la materia orgánica con 9% a 20% en la cuenca alta, seguido con fracción ligada al óxido de Fe de la muestra como El Ejido y La Villa IDIAP con valores de 24% y 85%. También en los sedimentos se aprecia el comportamiento predominante en la fase residual con el 60% y ligada al óxido de Fe con el 30%.

En época seca en la cuenca alta, media y baja del río La Villa (Figura 2.10) se observa que hubo mayor porcentaje en la fracción residual de 80% seguido de la fracción Fe con 15%, y por último con un menor porcentaje 10% al óxido de Mn-Fe en muestras de suelos y sedimentos

Estudios realizados por Tessier et al. (1980), en los ríos Yamaska y Saint Francois (Canadá), se determinó que el Zn mostró preferencia por la fase residual y ligada al óxido de hierro. Varios estudios también revelaron que la concentración de Zn en diferentes fracciones químicas varió con el tipo de suelo y los fertilizantes utilizados cambiaron la distribución de las formas de Zn (Viets, 1962; Iwasaki et al. 1993; Karimian y Yasrebi, 2003; Alvarez y Gonzalez, 2006).



5.3 El Fe.

Como se muestra en la Figura 2.11 el fraccionamiento de hierro en las muestras de suelos y sedimentos en época lluviosa en la cuenca alta, media y baja, más de 90% se encontró unido a la fase residual.

En época seca se observa en muestras de suelos en la cuenca alta, media y baja del río La Villa (Figura 2.12) mayor porcentaje en la fracción residual y un mínimo del 7% ligada al óxido de Fe. Por otro lado, en las muestras de sedimentos se puede apreciar que hubo un incremento en la fracción ligada al óxido de Fe con valor de 45% luego pasa a la fracción residual en la cuenca alta y menores porcentajes en la cuenca media y baja. La fracción residual con dominó con el mayor porcentaje (90%) en la cuenca media y baja del río.

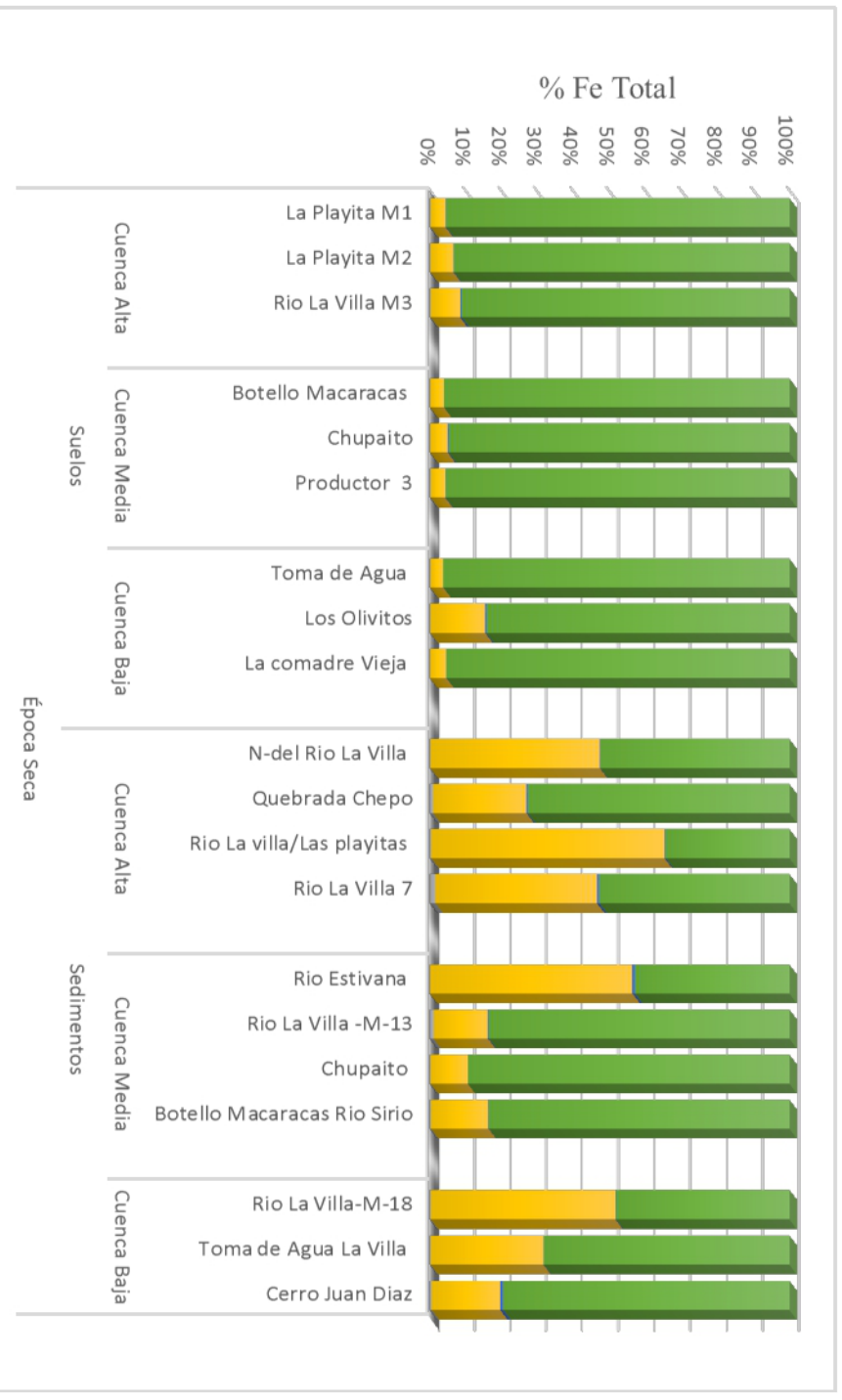
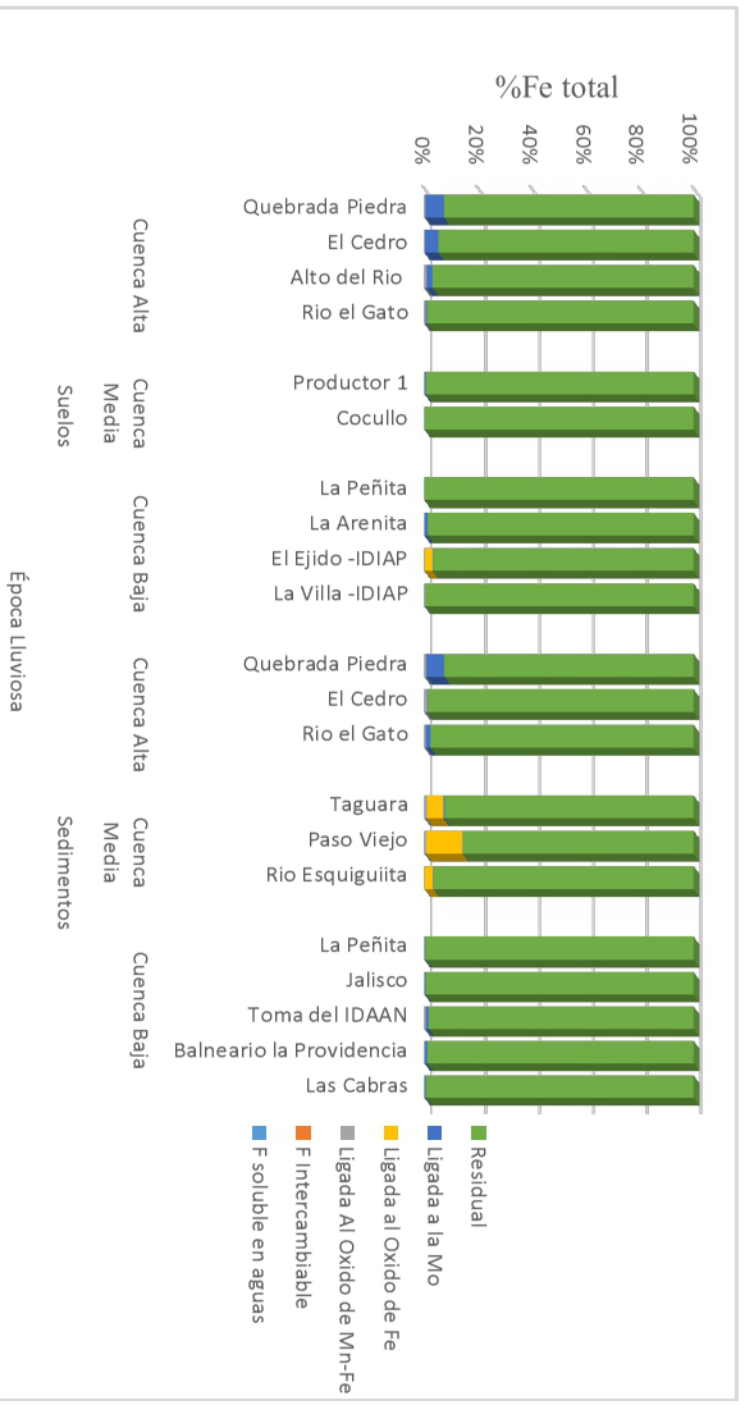


Figura 2. 12 Fraccionamiento de Fe en época seca.

5.4 El Mn.

La fracciones de manganeso (Figura 2.13) en época lluviosa en la cuenca alta, media y baja del río indican que dominaron las fracciones residual, ligada al oxido de Mn-Fe, seguido del oxido de Fe en muestras de suelos y sedimentos.

En época seca en la Figura 2.14 se muestra que el mayor porcentaje del Fe se presentó ligada a la fracción residual, seguida de la fracción ligada al oxido de Fe en suelos y sedimentos.

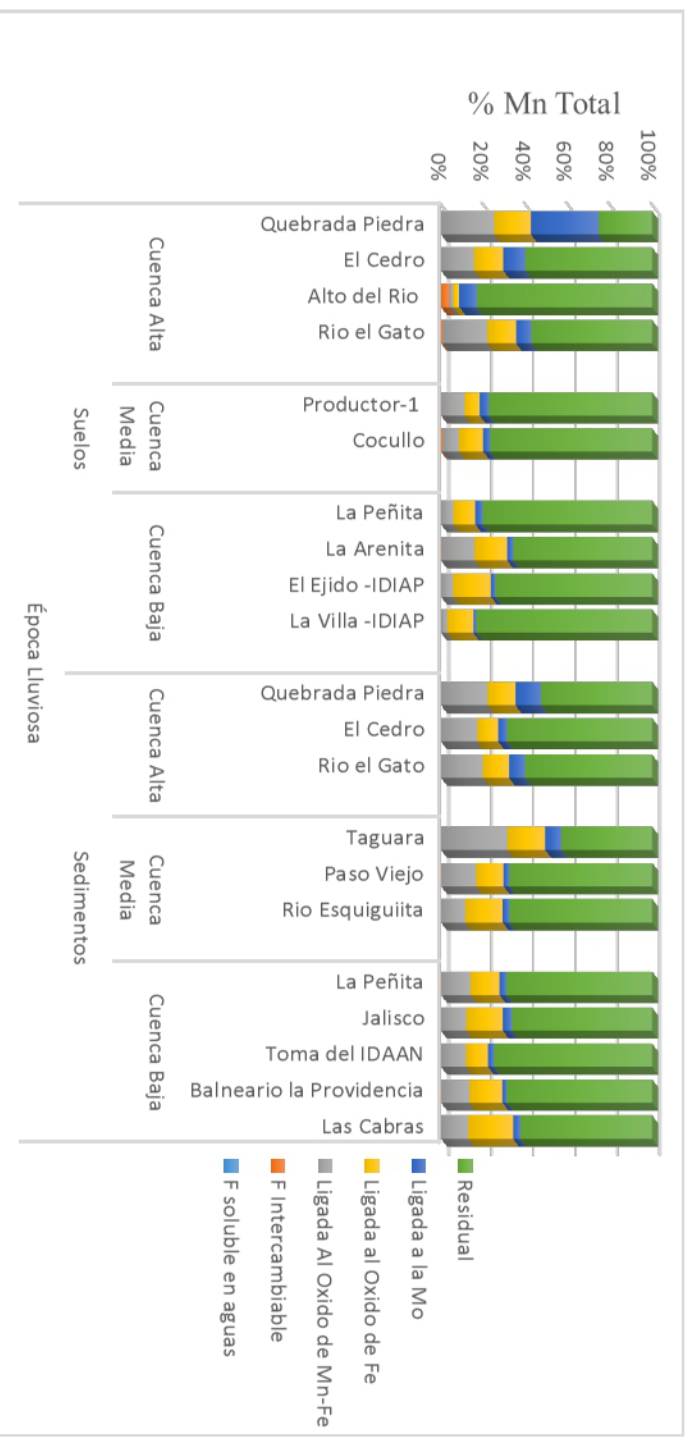


Figura 2. 13 Fraccionamiento de Mn en época Lluviosa

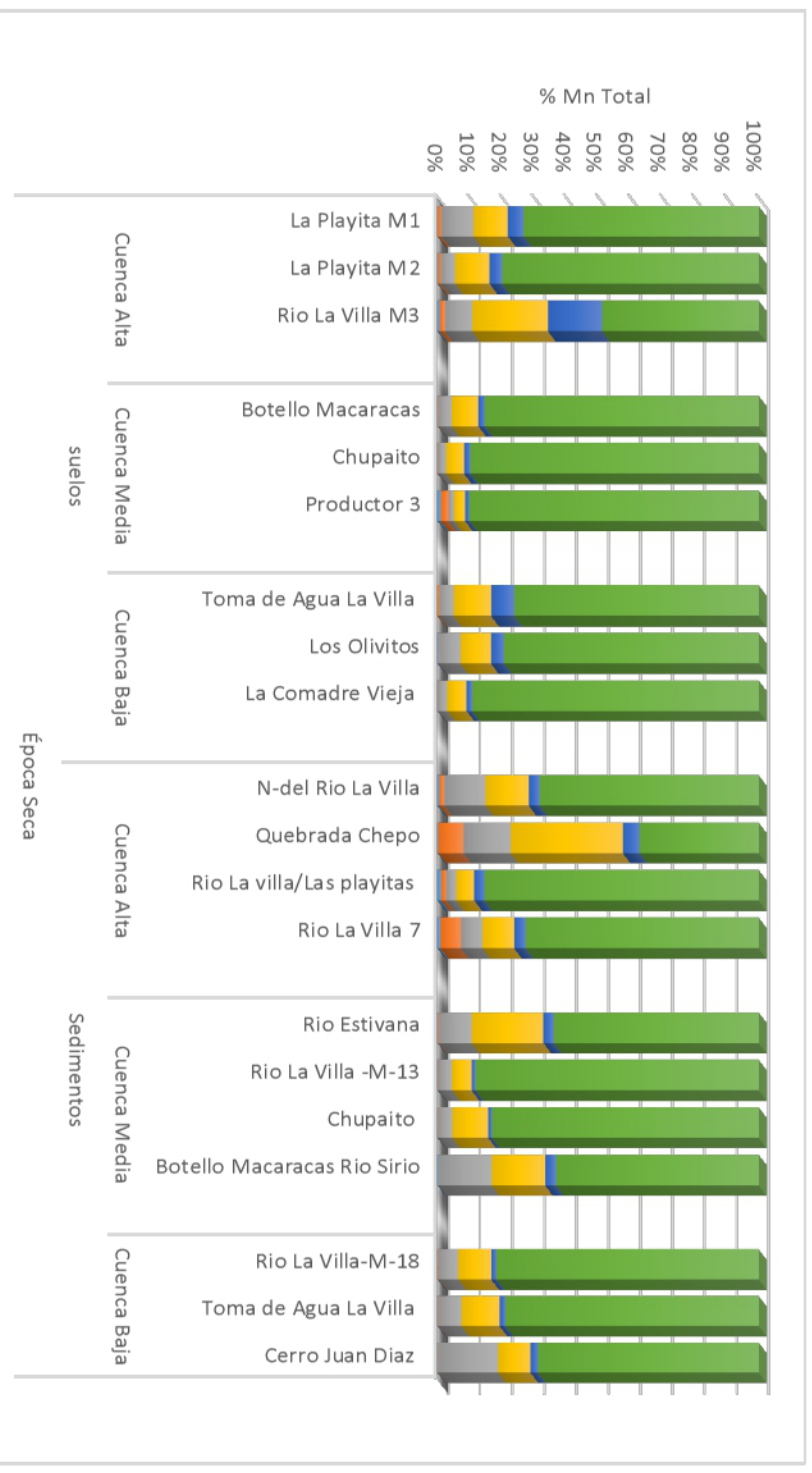


Figura 2. 14 Fraccionamiento de Mn en época seca.

5.5 El Cr.

Los resultados del fraccionamiento del Cr en concentraciones obtenidas en diferentes fracciones se pueden observar en las Figuras 2.15 y 2.16; se observa más abundante en la fase residual, obteniéndose valores que oscilan más allá del 90% en la época lluviosa y seca en la cuenca alta, media, y baja del río La Villa en muestras de suelos y sedimentos

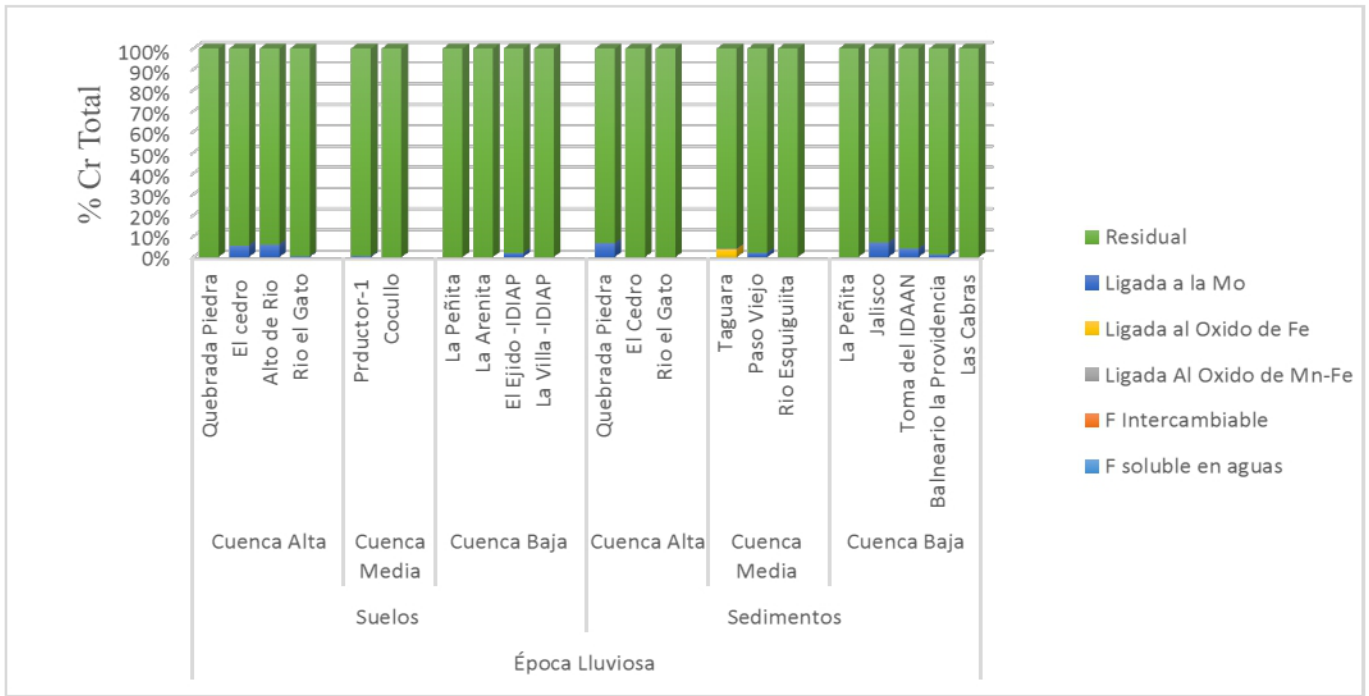


Figura 2. 15 Fraccionamiento de Cr en época lluviosa.

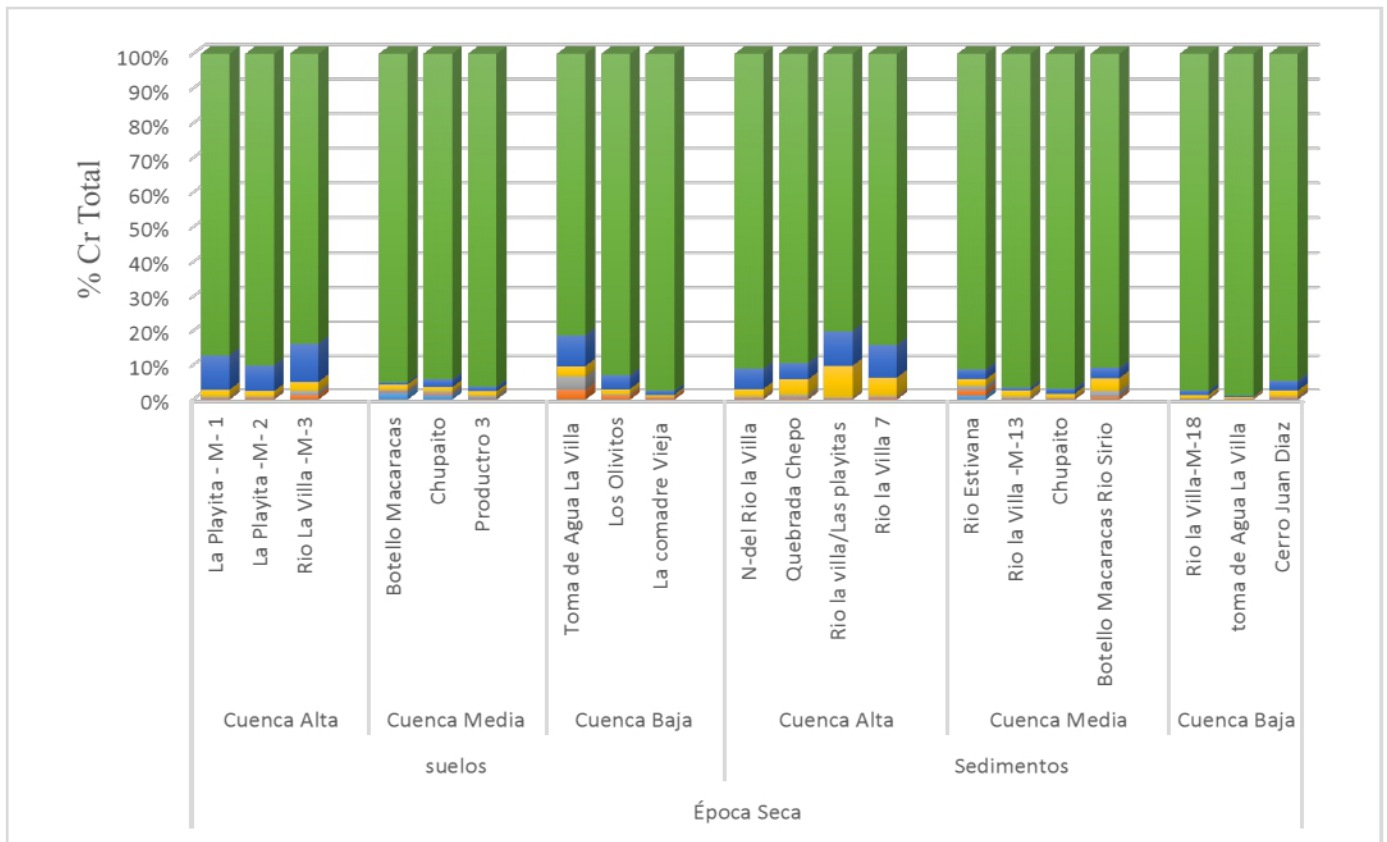


Figura 2. 16 Fraccionamiento de Cr en época seca.

5.6 Cd.

Los resultados obtenidos para el cadmio en época lluviosa en muestras de suelos y sedimentos se muestran en las Figuras 2.17 y 2.18. La mayor proporción se obtuvo en la fracción soluble en agua e intercambiable para la cuenca alta, media y baja del río la Villa. Se puede considerar que es el metal más móvil comparado al resto de las fracciones estudiadas.

Todos estos resultados nos indican que el cadmio está presente en la cuenca debido a actividades agrícolas intensivas.

Al comparar las medias de análisis de T de Student obtenidas para el cadmio los resultados de la cuenca en muestras de suelos y sedimentos demostraron que existen una probabilidad estadísticamente significativa de que los valores en la fase soluble e intercambiable aumenten por encima del promedio en la cuenca alta, media y baja $X > x$. Anexo

18

La movilidad del Cd depende de varios factores tales como el pH, el potencial redox (Eh) y la cantidad de materia orgánica, los que varían según el ambiente local. Generalmente, el cadmio se une fuertemente a la materia orgánica en el suelo; en esta forma puede ser absorbido por las plantas e incorporarse entrando a las cadenas tróficas (ATSDR, 2012).

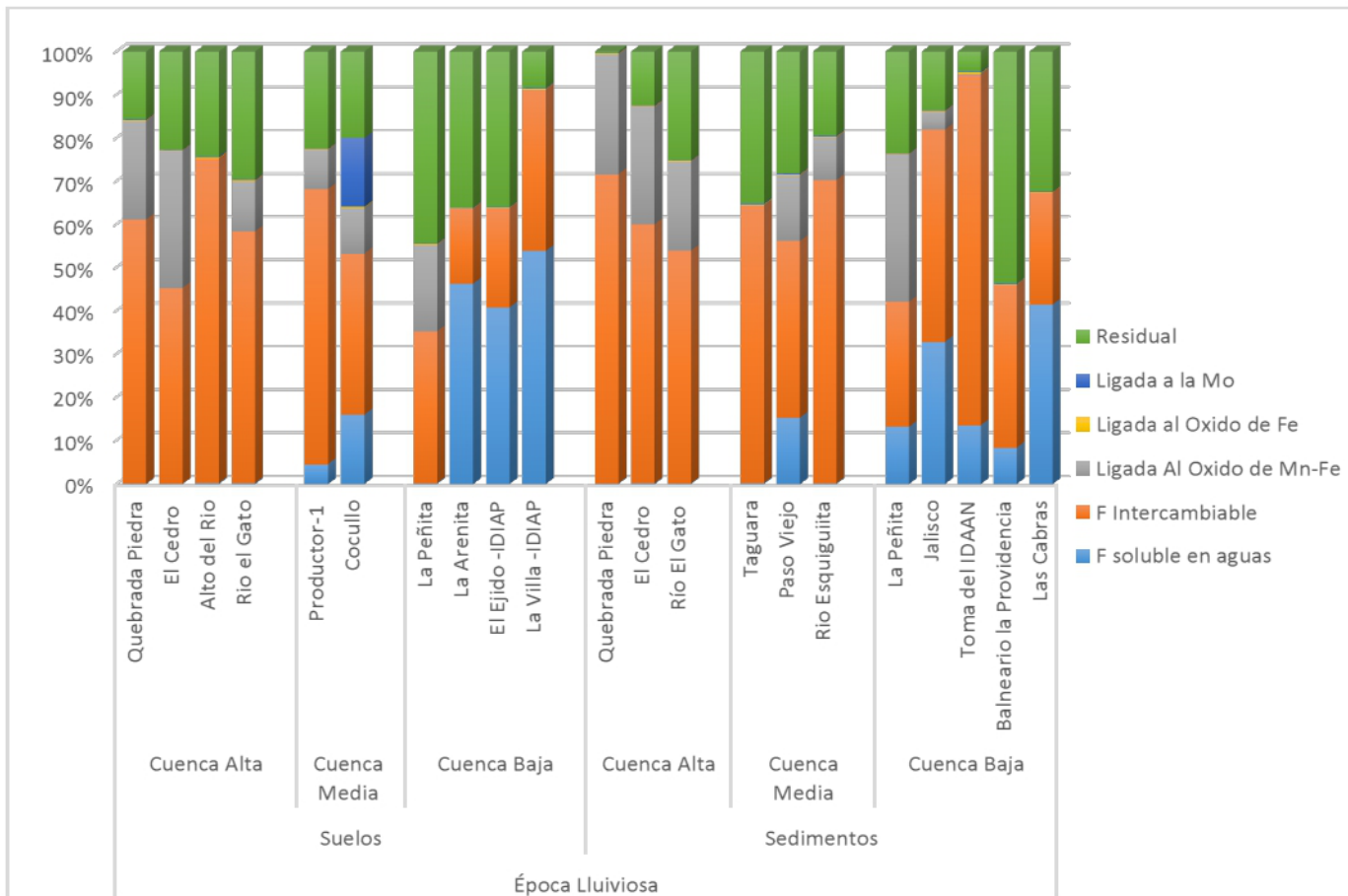


Figura 2. 17 Fraccionamiento de Cd en época lluviosa.

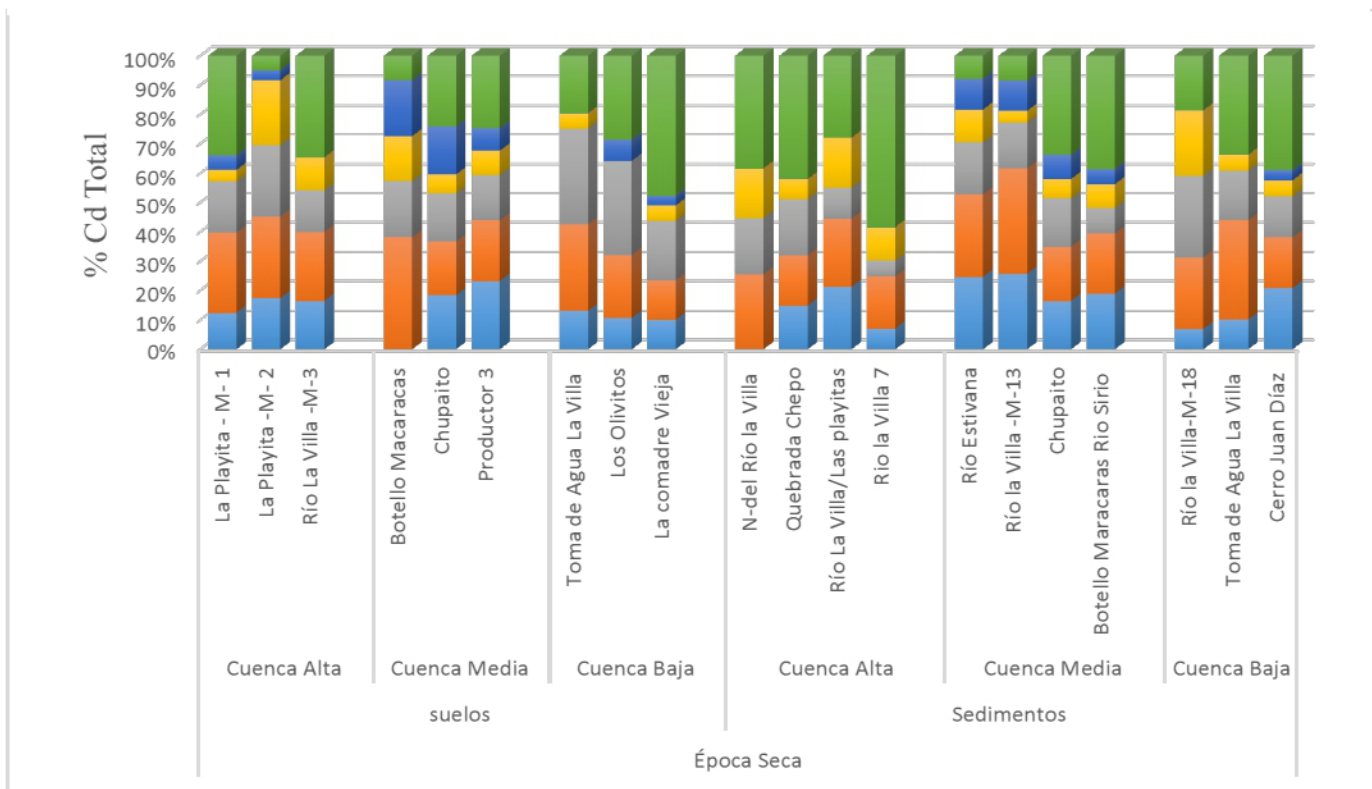


Figura 2. 18 Fraccionamiento de Cd en época seca.

5.7 Ni.

La distribución del níquel en las diferentes fracciones estudiadas presentó que el 40% estaba unido al óxido de Fe y la fracción residual con el 60% (Figuras 2.19 y 2.20) en época lluviosa en las cuencas alta, media y baja en muestras de suelos y sedimentos.

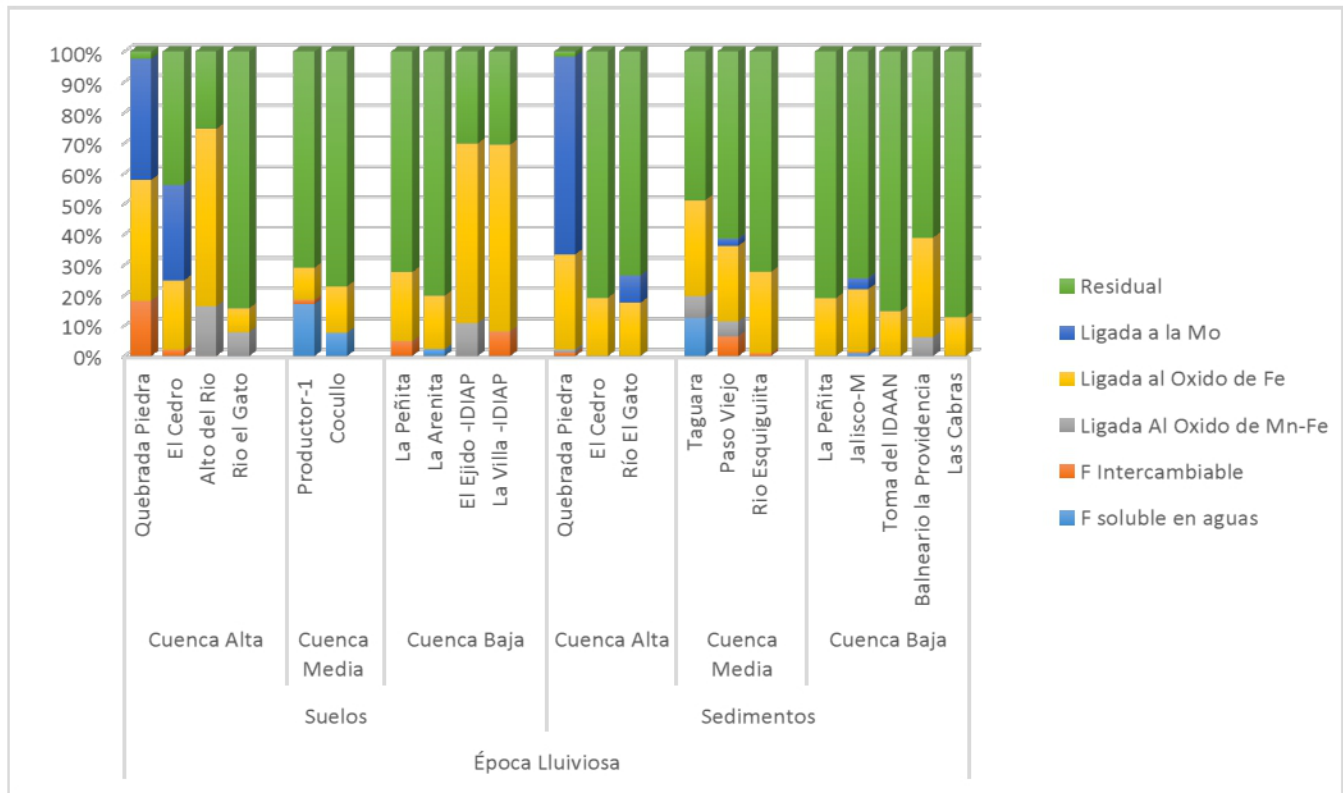


Figura 2. 19 Fraccionamiento de Ni en época lluviosa

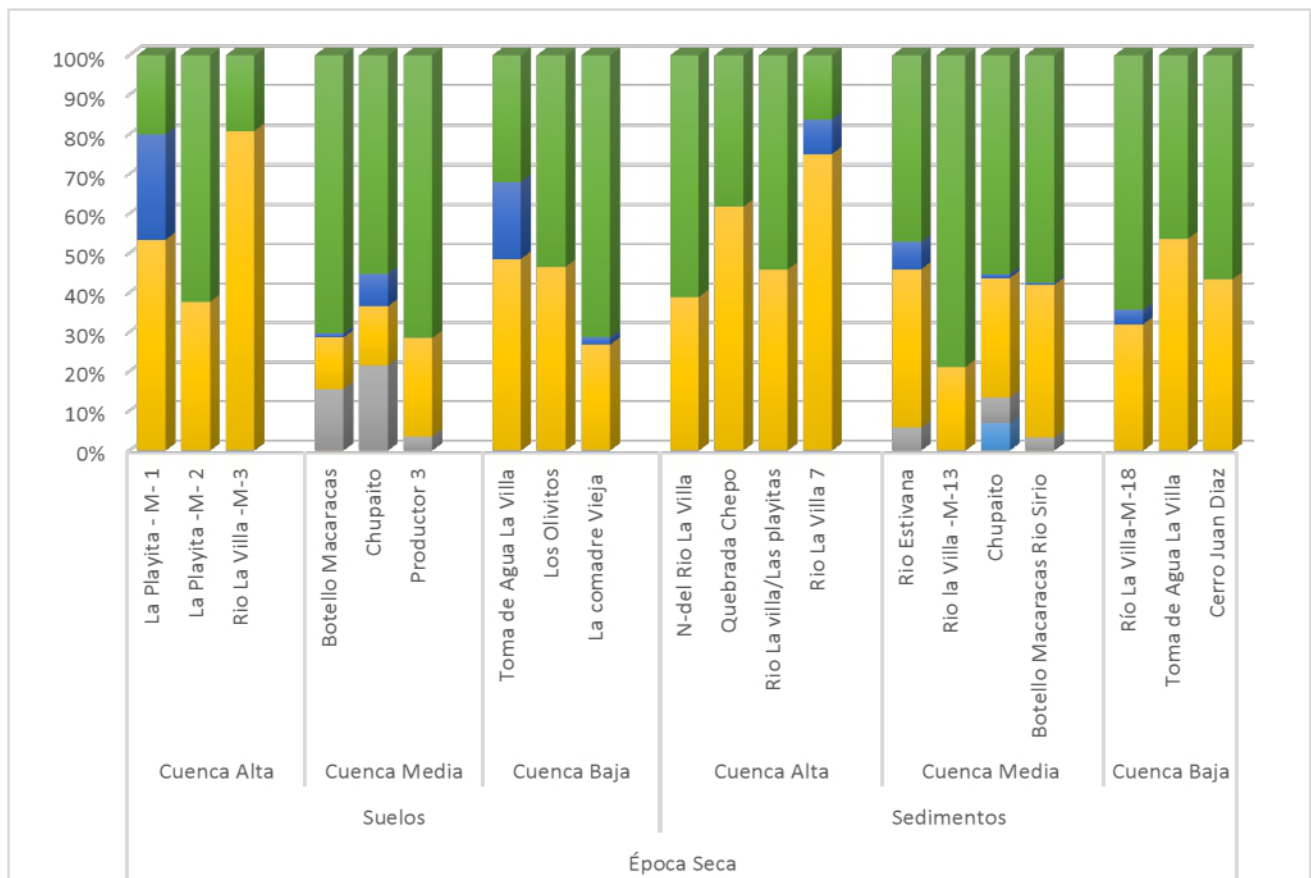


Figura 2. 20 Fraccionamiento de Ni en época seca.

5.8 Pb.

El fraccionamiento del plomo en época lluviosa (Figura 2.21) reflejó que en la fracción soluble en agua había entre 10% a 20%, seguido luego de la fracción ligada al óxido de Fe con el 20% y gran parte en la fracción residual con el 70%, en la cuenca alta, media y baja del río La Villa en muestras de suelos.

En las muestras de sedimentos de la cuenca alta se obtuvo un ligero aumento en la fracción soluble en agua y ligada al óxido de Fe y el resto de las fracciones encontradas para la cuenca media y baja no variaron mucho comparado con el suelo.

En época seca, la cuenca alta y baja del río mostró que el 15% estaba en la fracción intercambiable en suelos y sedimentos. En general, los resultados indican que de 10% a 20% estaba ligado al óxido de Mn-Fe; 30% a 40% a la fracción ligada al óxido de Fe y se presentó una disminución del 25% en la fracción residual.

Al comparar las medias de análisis de T de Student para plomo los resultados de la cuenca obtenidos en muestras de suelos indican que existen una probabilidad estadísticamente significativa de que los valores en la fase soluble e intercambiable se puedan aumentar por encima del promedio en la cuenca alta, media y baja, en muestras de sedimentos $X > x$. Anexo 20

La extracción química secuencial pone de manifiesto el alto grado de movilidad de Pb en los suelos y sedimentos lo que podría estar relacionado a las características físico-químicas de los suelos.

Estos resultados están de acuerdo con otros estudios sobre distribución de Pb en suelos contaminados (Ramos et al. 1994, Chlopecka et al. 1996)

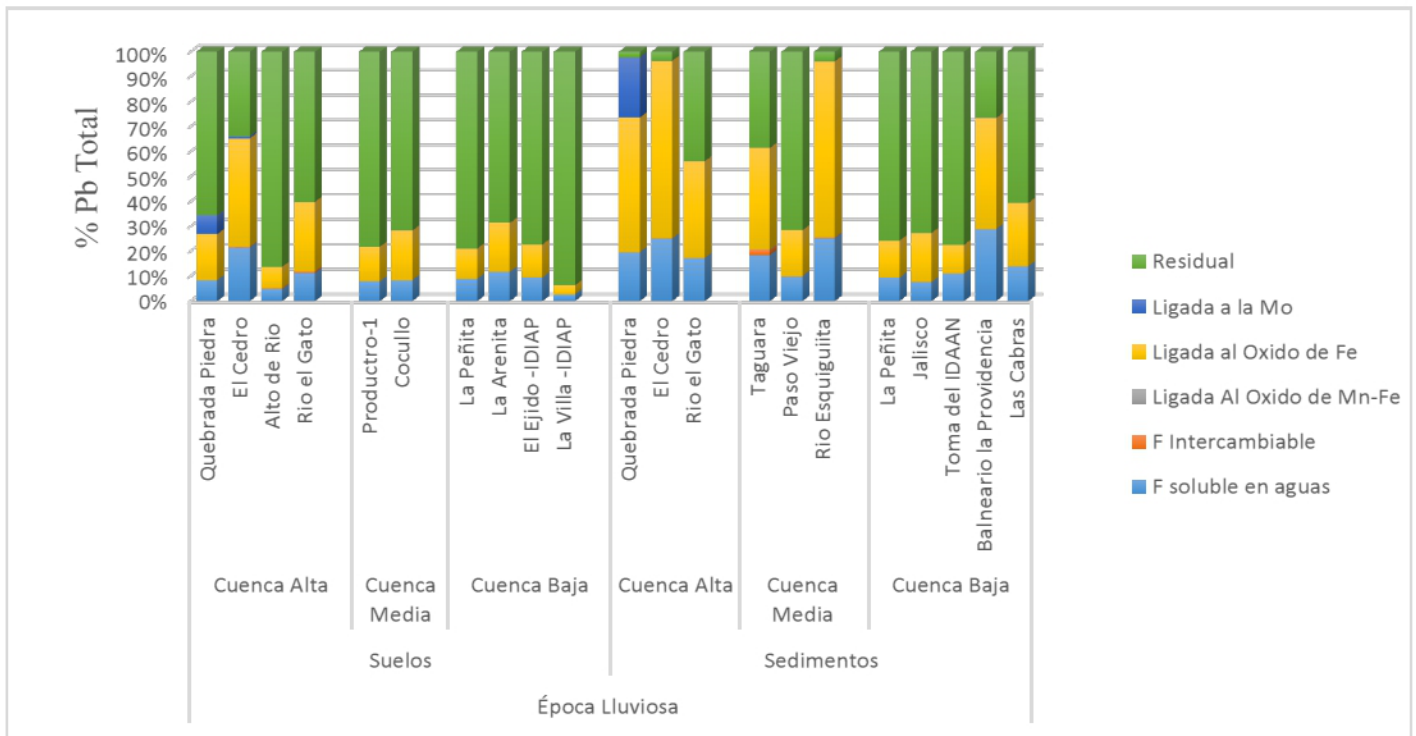


Figura 2. 21 Fraccionamiento de Pb en época lluviosa.

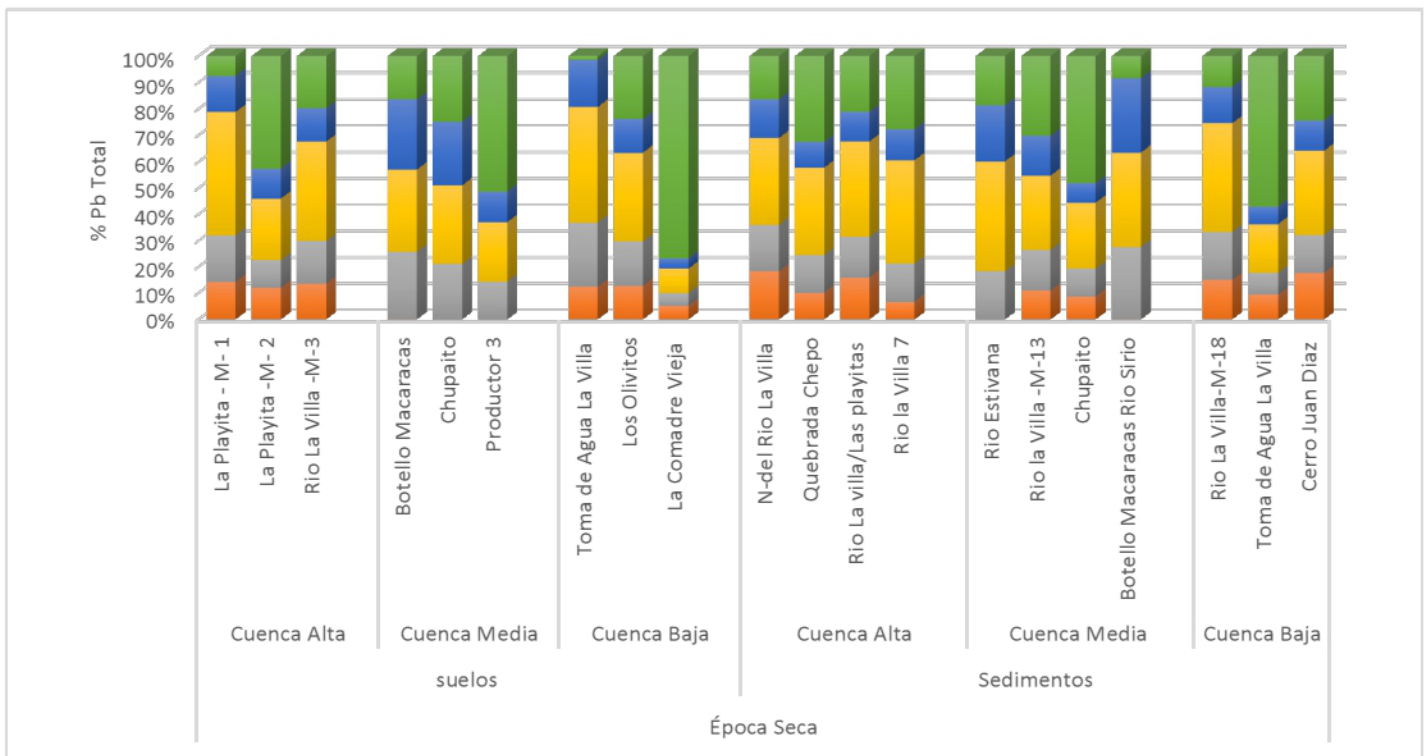


Figura 2. 22 Fraccionamiento de Pb en época seca.

5.9 As.

Los resultados del fraccionamiento del arsénico en época lluviosa (Figura 2.23) en la cuenca alta del río (Quebrada de Piedra) muestran dos fracciones dominantes: soluble en aguas con 67% y ligada al óxido de Mn-Fe con un 30%.

El Cedro muestra el 90% del As ligado a la materia orgánica, Alto del Río muestra tres fases de fraccionamiento predominantes: ligada al óxido de Mn-Fe, Ligada a la materia orgánica y la fase residual.

El río El Gato con mayor porcentaje ligado al óxido de Mn-Fe y mínimo porcentaje en la fracción residual. En la cuenca media se presentaron las 6 fases distribuidas uniformemente.

En la cuenca baja se observa que dos sitios como La Peñita y El Ejido IDIAP mostraron mayor porcentaje ligada al óxido de Fe y un menor porcentaje en la fracción residual. La Arenita, mostró mayor porcentaje ligado a la materia orgánica y en La Villa IDIAP se observó el predominio de la fracción intercambiable con 40%, unido a la materia orgánica con 31%, seguido de la fracción residual con 16% y finalmente, ligado al óxido de Fe con 10% en muestras de suelos.

En los sedimentos, se encontró mayor porcentaje en la fracción ligada al óxido de Mn-Fe en la muestra de Quebrada de Piedra, mientras que el río El Cedro presentó mayor porcentaje ligado al óxido de Fe y por último en el río El Gato se encontraron tres fases predominantes: ligada al óxido de Mn-Fe, ligada a la materia orgánica y a la fracción residual en la cuenca alta.

En la cuenca media, las muestras de sedimentos de los ríos Taguara, Paso Viejo y Esquiguita mostraron mayor presencia en la fracción intercambiable, ligada al óxido de Mn-Fe, ligada al óxido de Fe y la fracción residual.

En la cuenca baja se obtuvo que la fracción intercambiable tenía mayor porcentaje en la Toma del IDAAN. Jalisco presentó mayor porcentaje unido a la materia orgánica y Las Cabras un mayor porcentaje en la fracción residual.

En época seca (Figura 2.24) en la cuenca alta se determinó principalmente la fracción ligada a la materia orgánica en La playita M1 y río La Villa M3 con mayor porcentaje y un 35% en la fase intercambiable en muestras de suelos.

En la cuenca media se encontró mayor porcentaje en la fracción ligada al óxido de Mn-Fe (92%), y en las muestras de Botello Macaracas, Productor 3 y Chupaito un 75% en la fracción residual.

En la cuenca baja se observó mayor porcentaje ligado al óxido de Fe y 35% en la fase intercambiable.

En la muestra de sedimentos en la cuenca alta, media y baja se presentó un porcentaje importante en cada fracción estudiada, la fracción intercambiable con 28%, 23%, 31% y 67% de Nacimiento del río La Villa, río La Villa M-13, Chupaito y río La Villa M-18, respectivamente. Ligada al óxido de Mn-Fe 59%, 95% y 62% de La playita, Estivana y La Villa M-13, respectivamente. Ligada al óxido de Fe con 61%, de la Toma de agua La Villa. Ligada a la materia orgánica con 49%, 79% y 49% de Nacimiento del río La Villa, Quebrada Chepo, y Chupaito, respectivamente, y la fracción residual con 89% y 97% de río La Villa 7 y Cerro Juan Díaz.

Al comparar las medias de análisis de T de Student para el As, los resultados de la cuenca en muestras de suelos y sedimentos indican que existen una probabilidad estadísticamente significativa de que los valores en la fracción intercambiable aumente por encima del promedio en la cuenca alta, media y baja $X > x$. Anexo 21.

El As se adsorbe sobre óxidos de hierro y aluminio y a partículas arcillosas, así como también puede precipitar como arseniato de hierro FeAsO_4 (Dojlido y Bets, 1993; Doménech, 1995). Su liberación se atribuye a condiciones reductoras.

Según (Marín, 1996), numerosos compuestos de As son solubles en agua fundamentalmente en forma de As^{3+} y As^{5+} .

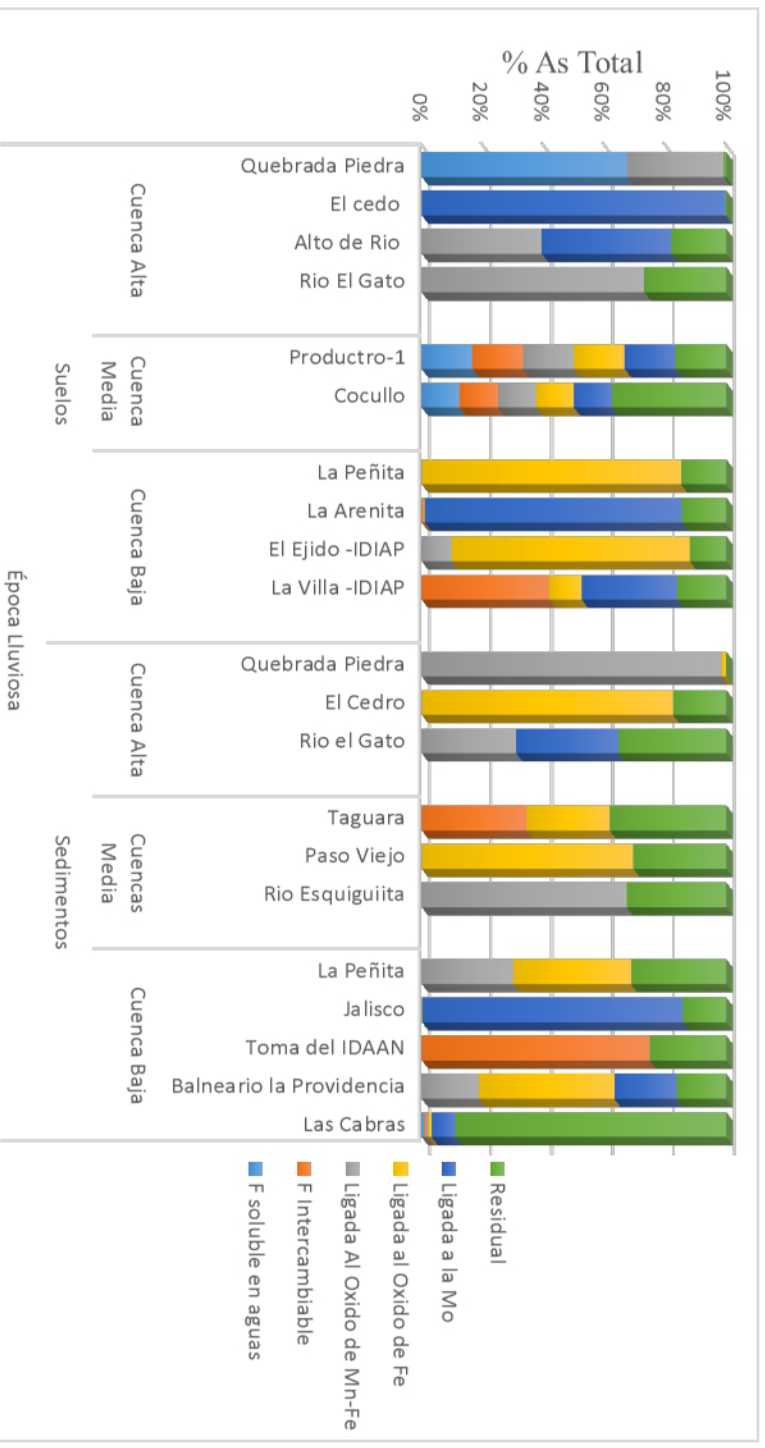


Figura 2. 23 Fraccionamiento de As en época Lluviosa.

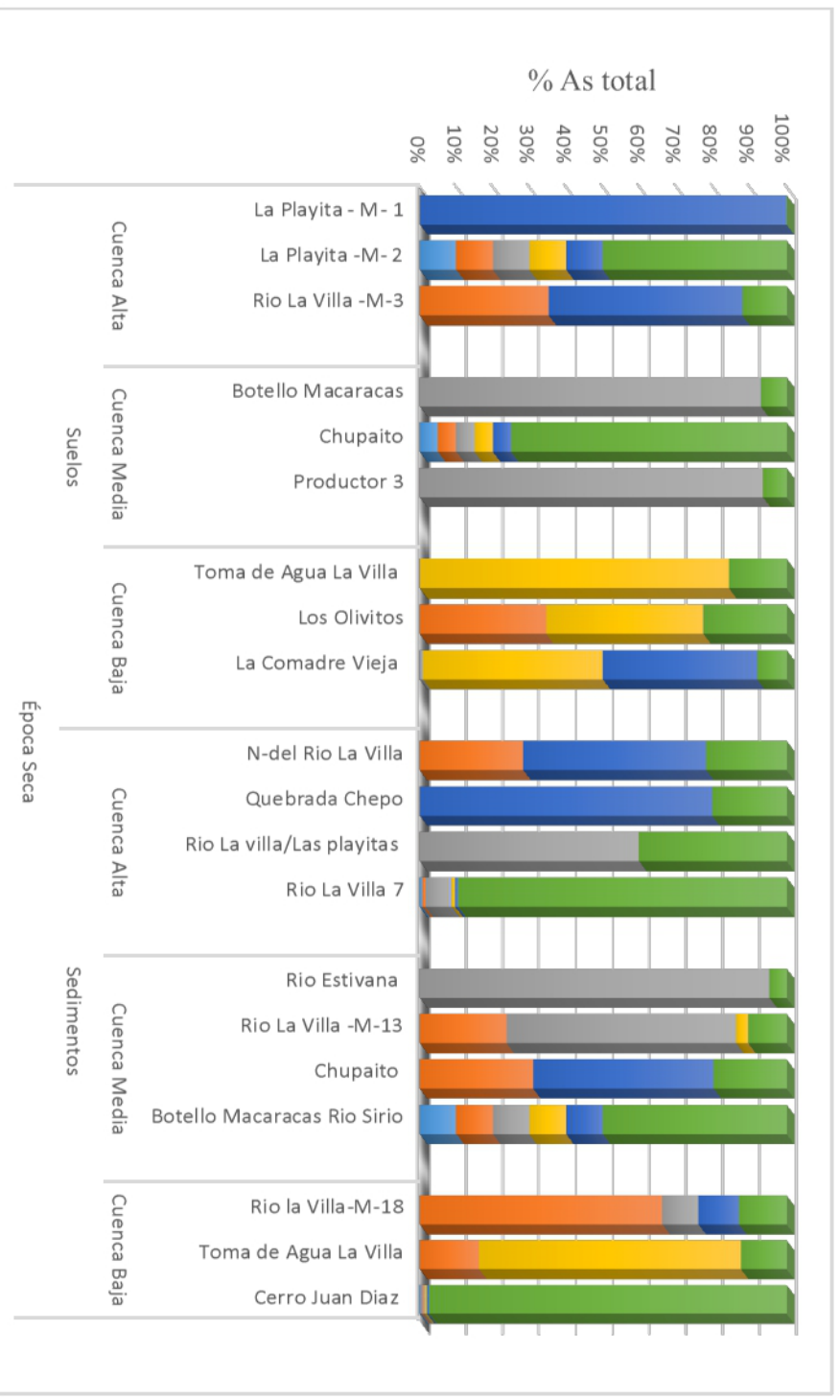


Figura 2. 24 Fraccionamiento de As en época seca

6 CONCLUSIONES.

- ❖ El porcentaje de extracción de Pb, Cd y As determinados en cada una de las fases muestra que en toda la cuenca existe una ligera contaminación en suelos y sedimentos debido a la presencia de estos en la fase soluble e intercambiable.
- ❖ Las fracciones han demostrado ser indicadores útiles para detectar cambios en el comportamiento de los metales pesados en la época lluviosa y seca dentro de la cuenca del río.
- ❖ El fraccionamiento secuencial mostró que los metales estudiados presentaron asociación con la fracción residual en mayor porcentaje para el caso del Cu, Zn, Mn, Fe y Cr.
- ❖ El análisis de comparación de medias de diferentes fases por medio de T de Student mostró que para los metales Cu, Zn, Fe, y Mn no existe riesgo ambiental en comparación con Pb, Cd y As, que presentaron alta probabilidad de que su concentración biodisponible aumente por encima del promedio.

- ❖ Los metales Pb, Cd y As, mostraron diferencias estadísticamente significativas en las fracciones menos estables: soluble en agua e intercambiable.
- ❖ El esquema de extracción secuencial de Keller y Vedy (1994) resulta apropiado para mostrar distintas fracciones y distinguir la distribución porcentual y el riesgo ambiental para cada metal estudiado.

7 BIBLIOGRAFIA

Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR). Public Health Statement for Cadmium, 2012. Consultado 20 de enero 2019

<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=48&tid=15>

ATSDR (2004) Perfil toxicológico para el cobre. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos. Disponible en <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=206&tid=37> consultado 12 de enero 2019

Bunzl K, Trautmannsheimer M, Schramel P (1999) Partitioning of heavy metals in a soil contaminated by slag: A redistribution study. *J Environ Qual* 28: 1168-1173.

Chlopecka A., Bacon J.R., Wilson M.J. y Kay J. (1996). Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southmest poland. *J. Environ. Qual.* 25, 69-75.

DOJLIDO, J.R., BEST, G.A. (1993) *Chemistry of Water and Water Pollution*, Ellis Horwood. New York, pp 150.

DOMENECH, X. (1995) *Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes*. Ed. Miraguano, Madrid, pp 174.

- GUPTA, S.K, ATEN, C., 1993. Inter. J .Environ. Anal. Chem. 51, 25.
- GUPTA, S.K., AND K.Y. CHEN. 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. Environ. Lett. 10(2): 129-158.
- GUPTA, S.K., CHEN, K.Y., 1975. Environ. Lett. 10, 129.
- JING J, LOGAN TJ (1992) Effects of sewage sludge cadmium concentration on chemical extractability and plant uptake. J Environ Qual 21:73-81
- Keller C, Vedy J-C (1994) Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. J Environ Qual 23:987-999.
- Kersten M, Forstner U (1986) Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. Wat Sci Technol 18:121-130.
- Khishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., Van Rees, K.C.J., Kozak, L.M., Rostad., H.P.W.,1995. Analyst 120, 659.
- Kim K-H, Kim S-H (1999) Heavy metal pollution of agricultural soils in central regions of Korea. Wat Air Soil Pollut 111:109-122.
- LEONI, L., SARTORI, F. (1997) Heavy metal and arsenic distributions in sediments of the Elba-Argentario basin, southern Tuscany, Italy. Environmental Geology 32(2), 83-92.
- MARIN, R. (1996) Química, Microbiología, Tratamiento y Control Analítico de Aguas. Ed. Nanuk, S.L. pp 246.
- NIREL, P. M. V. Y MOREL, F. M. M. (1990). Pitfalls of sequential extractions. Water Res., 24,1055-1056.
- RAMOS L., HERNÁNDEZ L.M. Y GONZÁLEZ M.J. (1994). Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park. J. Environ. Qual. 23,50-57

TESSIER A, CAMPBELL PGC (1988) Partitioning of trace metals in sediments. In: Kramer JR, Allen HE (eds) Metal speciation: Theory, analysis and application, Lewis Publ Chelsea, MI, p 83.

8 ANEXOS

Anexo 1 Correlación de época lluviosa.

	época lluviosa															
	Arena	Limo	Arcilla	MO	pH	Dap	CICE	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	Cd	Ni	Pb	As
Arena	1															
Limo	-,823**	1														
Arcilla	-,771**	,273	1													
MO	-,580**	,619**	,288	1												
pH	,147	-,113	-,122	-,047	1											
Dap	,414	-,657**	,036	-,610**	,155	1										
CICE	,031	,189	-,264	,460*	,404	-,186	1									
Cu	-,309	,160	,344	,246	,217	,153	,150	1								
Zn	,297	-,131	-,355	,004	,267	-,437*	,122	-,542*	1							
Fe	-,350	,001	,592**	,096	,110	,132	,133	-,071	-,126	1						
Mn	-,597**	,253	,726**	,329	,332	,023	,220	,297	-,128	,669**	1					
Cr	,271	-,263	-,164	-,222	,655**	,365	,358	,163	,070	,355	,193	1				
Cd	-,332	,245	,287	,562**	,211	-,161	,471*	,146	,190	,311	,447*	,066	1			
Ni	,158	-,086	-,171	,115	,013	-,358	,101	-,323	,514*	,247	,099	,131	,132	1		
Pb	-,597**	,434*	,524*	,412	-,209	-,085	-,164	,755**	-,614**	-,064	,223	-,304	,000	-,288	1	
As	-,042	,075	-,013	,080	-,137	-,023	,340	,382	-,407	,008	-,045	-,008	-,116	-,363	,309	1

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).
 * La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Anexo 2 Correlación de época seca.

	época seca															
	Arena	Limo	Arcilla	MO	pH	Dap	CICE	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	Cd	Ni	Pb	As
Arena	1															
Limo	-,950**	1														
Arcilla	-,837**	,625**	1													
MO	-,347	,297	,348	1												
pH	,269	-,176	-,363	-,792**	1											
Dap	,523*	-,407	-,597**	-,283	,225	1										
CICE	-,460*	,493*	,288	-,305	,567**	-,114	1									
Cu	-,614**	,531*	,605**	,403	-,290	-,338	,359	1								
Zn	-,353	,247	,451*	,135	,111	-,364	,606**	,748**	1							
Fe	-,346	,225	,471*	,237	,079	-,279	,452*	,715**	,841**	1						
Mn	-,520*	,367	,659**	,431	-,241	-,617**	,225	,624**	,498*	,588**	1					
Cr	,122	-,050	-,218	-,146	,257	,484*	,053	,015	,081	,176	-,228	1				
Cd	-,342	,299	,330	-,078	,253	-,125	,448*	,397	,375	,335	,507*	,175	1			
Ni	-,366	,268	,447*	-,190	,242	-,190	,619**	,344	,511*	,494*	,215	-,011	,225	1		
Pb	-,425	,391	,379	,153	-,014	-,144	,272	,618**	,428	,522*	,454*	,199	,796**	,177	1	
As	,160	-,264	,063	-,299	,481*	,002	,157	-,018	,355	,410	,083	,389	,341	,241	,188	1

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).
 * La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Anexo 3 Correlación de muestras de suelos.

	suelos															
	Arena	Limo	Arcilla	MO	pH	Dap	CICE	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	Cd	Ni	Pb	As
Arena	1															
Limo	-,812**	1														
Arcilla	-,713**	,170	1													
MO	-,111	,089	,080	1												
pH	-,018	,057	-,039	-,668**	1											
Dap	,073	-,167	,077	-,221	,447	1										
CICE	-,183	,259	-,002	-,188	,262	-,123	1									
Cu	-,268	,139	,284	,110	,220	,338	,278	1								
Zn	-,034	,133	-,102	,114	-,088	-,453	,365	-,342	1							
Fe	-,297	-,073	,589**	,230	-,091	,107	,217	,078	,219	1						
Mn	-,180	-,196	,539*	,310	-,166	-,164	,249	,201	,295	,699**	1					
Cr	-,140	,143	,065	,077	-,025	,278	,361	,113	-,030	,302	,239	1				
Cd	-,200	,136	,174	-,138	,169	-,076	,457*	,098	,317	,302	,372	,354	1			
Ni	-,196	,120	,186	-,173	,034	-,255	,417	-,068	,441	,337	,215	,192	,222	1		
Pb	-,297	,262	,187	,028	,195	,315	,156	,678**	-,290	,109	,118	,332	,613**	-,141	1	
As	,020	-,153	,149	-,133	-,087	-,219	,297	,112	-,169	,026	,179	-,019	,516*	,155	,290	1

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).
 * La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Anexo 4 Correlación de muestras de sedimentos.

	sedimento															
	Arena	Limo	Arcilla	MO	pH	Dap	CICE	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	Cd	Ni	Pb	As
Arena	1															
Limo	-,950**	1														
Arcilla	-,589**	,308	1													
MO	-,678**	,641**	,407	1												
pH	-,166	,250	-,140	-,093	1											
Dap	,751**	-,663**	-,573**	-,721**	,035	1										
CICE	-,481*	,508*	,151	,446*	,236	-,309	1									
Cu	-,540**	,516*	,311	,162	,485*	-,344	-,040	1								
Zn	-,334	,176	,564**	,298	,431*	-,430*	,233	,492*	1							
Fe	-,416	,229	,677**	,102	,227	-,299	,441*	,250	,572**	1						
Mn	-,589**	,520*	,449*	,306	,480*	-,520*	,595**	,278	,467*	,704**	1					
Cr	,177	-,190	-,049	-,245	-,008	,234	,030	-,075	,052	,273	-,029	1				
Cd	-,298	,378	-,070	,239	,715**	-,082	,459*	,371	,456*	,307	,542**	,123	1			
Ni	-,430*	,314	,499*	,232	,265	-,325	,353	,127	,583**	,585**	,432*	-,216	,291	1		
Pb	-,590**	,447*	,644**	,337	-,056	-,601**	-,051	,464*	,476*	,468*	,275	-,146	,060	,586**	1	
As	,114	-,216	,211	-,222	-,019	-,089	,192	-,107	,252	,575**	,285	,594**	,094	,055	,140	1

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).
 * La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Anexo 5 Correlación de la cueca alta.

	cuenca Alta															
	Arena	Limo	Arcilla	MO	pH	Dap	CICE	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	Cd	Ni	Pb	As
Arena	1															
Limo	-,913**	1														
Arcilla	-,387	-,023	1													
MO	-,336	,137	,513	1												
pH	,216	,024	-,582*	-,781**	1											
Dap	,318	-,141	-,461	-,731**	,591*	1										
CICE	,232	-,120	-,297	-,191	,343	,320	1									
Cu	-,135	,329	-,411	-,471	,734**	,093	,053	1								
Zn	,450	-,392	-,218	-,418	,641*	,318	,280	,468	1							
Fe	,384	-,463	,105	-,066	,130	,107	,296	,030	,460	1						
Mn	,189	-,292	,197	,122	,052	,040	,139	-,272	,124	,279	1					
Cr	,452	-,376	-,258	,300	-,059	-,084	,212	,045	,329	,208	,221	1				
Cd	-,288	,332	-,043	-,308	,498	,377	,143	,497	,322	,337	,343	,059	1			
Ni	,392	-,318	-,242	-,350	,381	,350	,373	,167	,742**	,559*	,136	,266	,351	1		
Pb	-,689**	,692**	,124	,410	-,207	-,417	-,259	,175	-,210	,050	-,154	-,142	,310	,082	1	
As	-,029	-,234	,599*	,122	-,263	-,553*	-,090	-,110	,009	,251	,047	-,368	-,280	-,115	-,066	1

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

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

Anexo 6 Correlación de la cuenca media.

	cuenca media															
	Arena	Limo	Arcilla	MO	pH	Dap	CICE	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	Cd	Ni	Pb	As
Arena	1															
Limo	-,951**	1														
Arcilla	-,942**	,791**	1													
MO	-,365	,453	,229	1												
pH	,505	-,601*	-,345	-,888**	1											
Dap	,786**	-,695*	-,796**	-,249	,450	1										
CICE	,035	,070	-,145	-,337	,047	-,229	1									
Cu	-,740**	,816**	,575	,412	-,514	-,541	,005	1								
Zn	-,592*	,610*	,506	,094	-,290	-,696*	,300	,740**	1							
Fe	-,659*	,628*	,618*	,223	-,307	-,743**	,187	,637*	,592*	1						
Mn	-,884**	,835**	,838**	,456	-,600*	-,815**	-,014	,774**	,544	,726**	1					
Cr	-,265	,326	,168	,198	-,233	-,401	,123	,667*	,567	,770**	,467	1				
Cd	-,208	,060	,347	-,306	,346	-,283	-,245	,187	,239	-,028	,200	,001	1			
Ni	-,301	,186	,393	-,323	,037	-,556	,402	-,002	,066	,318	,410	,085	,309	1		
Pb	-,538	,547	,469	,303	-,238	-,525	-,236	,573	,608*	,718**	,453	,649*	,094	-,112	1	
As	,197	-,265	-,100	-,230	,206	-,361	,316	-,117	,216	,442	,020	,549	,137	,422	,287	1

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).
 * La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Anexo 7 Correlación de la cuenca baja.

	cuenca baja															
	Arena	Limo	Arcilla	MO	PH	Dap	CICE	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	Cd	Ni	Pb	As
Arena	1															
Limo	-,859**	1														
Arcilla	-,718**	,261	1													
MO	-,250	,203	,195	1												
PH	-,229	,290	,039	-,402	1											
Al	,224	-,341	,040	,660**	-,860**											
Dap	,190	-,401	,186	-,614*	,524*	1										
CICE	-,158	,403	-,249	-,020	,184	-,116	1									
Cu	-,332	,126	,455	,232	,188	,297	,043	1								
Zn	,229	,036	-,481	,189	-,263	-,638*	,198	-,642**	1							
Fe	-,095	-,210	,464	-,090	-,014	,325	-,109	-,108	-,115	1						
Mn	-,355	-,032	,713**	,395	-,466	-,051	-,135	,239	-,145	,565*	1					
Cr	,323	-,270	-,242	-,717**	,254	,560*	,285	-,136	-,101	,209	-,384	1				
Cd	-,251	,183	,225	-,092	-,087	,020	,396	,077	,262	,299	,426	,175	1			
Ni	,136	,170	-,489	-,064	,242	-,308	,126	-,310	,591*	-,086	-,501	,059	,187	1		
Pb	-,497	,265	,578*	,105	,142	,172	,044	,744**	-,291	,129	,415	-,093	,621*	-,011	1	
As	,245	-,319	-,029	-,356	-,247	,184	,292	,007	,062	,271	,091	,653**	,362	-,110	,117	1

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).
 * La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Anexo 8 Correlación de época lluviosa de muestras de agua.

	época lluviosa en muestras de Agua															
	Na+	Ca++	Mg++	R.A.S.	CaCO ₃	HCO ₃ -	Cl-	K+	ALCAL	pH	Mn	Zn	Cr	Cd	Pb	C.E
Na+	1															
Ca++	,555	1														
Mg++	,718*	,824**	1													
R.A.S.	,953**	,304	,506	1												
CaCO ₃	-,145	-,302	-,051	-,082	1											
HCO ₃ -	-,327	-,422	-,570	-,153	,298	1										
Cl-	-,175	-,616*	-,550	,076	,198	,794**	1									
K+	-,433	-,724*	-,681*	-,191	,289	,490	,708*	1								
Alcali	-,440	-,411	-,493	-,319	,460	,902**	,639*	,493	1							
pH	-,684*	-,712*	-,717*	-,500	,379	,483	,611*	,923**	,561	1						
Mn	-,298	-,197	-,011	-,304	-,289	-,118	,117	,060	-,102	,151	1					
Zn	-,686*	-,538	-,422	-,650*	,439	,199	,157	,445	,511	,670*	,327	1				
Cr	,246	,022	,008	,316	-,472	,102	,230	-,151	-,178	-,305	,093	-,529	1			
Cd	-,270	-,158	-,064	-,313	-,079	-,521	-,582	-,141	-,410	-,114	,123	,153	,060	1		
Pb	-,303	-,539	-,651*	-,111	-,445	,311	,619*	,654*	,183	,541	,202	,087	,310	-,168	1	
C.E	-,748**	-,665*	-,774**	-,604*	,444	,770**	,564	,599	,856**	,731*	-,027	,627*	-,345	-,179	,301	1

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

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

Anexo 9 Correlación de época seca de muestras de aguas.

	Época seca en muestras de aguas															
	Na+	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	R.A.S.	CaCO ₃	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	K+	ALCAL	pH	Mn	Zn	Cr	Cd	Pb	C.E
Na+	1															
Ca ⁺⁺	,772**	1														
Mg ⁺⁺	,605*	,830**	1													
R.A.S.	,972**	,602	,440	1												
CaCO ₃	-,285	-,100	-,310	-,301	1											
HCO ₃ ⁻	-,281	-,221	-,055	-,281	,361	1										
Cl ⁻	-,132	-,042	-,099	-,139	,060	,159	1									
K+	,381	,329	,176	,380	,071	-,640*	,146	1								
Alcal	-,532	-,377	-,393	-,532	,485	,806**	,084	-,685*	1							
pH	,285	-,028	-,233	,373	-,188	-,633*	-,381	,192	-,537	1						
Mn	,591	,579	,700*	,517	-,215	,240	-,223	-,051	,057	-,336	1					
Zn	-,223	-,222	-,306	-,183	,316	-,195	,258	,297	-,259	,466	-,660*	1				
Cr	-,320	-,368	-,098	-,284	-,103	,800**	-,018	-,687*	,565	-,426	,094	-,214	1			
Cd	,084	,049	,047	,095	-,372	-,225	,853**	,336	-,352	-,066	-,189	,290	-,152	1		
Pb	-,234	-,099	-,108	-,248	,490	,103	-,165	,147	,022	,214	-,289	,651*	,111	-,196	1	
C.E	,066	,069	,008	,054	-,456	-,785**	-,520	,142	-,448	,589	-,055	-,093	-,511	-,158	-,123	1

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).
 * La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Anexo 10 Correlación de la cuenca alta de muestras de agua.

	cuenca alta Agua															
	Na+	Ca++	Mg++	R.A.S.	CaCO ₃	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	K+	ALCAL	pH	Mn	Zn	Cr	Cd	Pb	C.E
+	1															
Ca++	,497	1														
Mg++	,673	,702	1													
R.A.S.	,980**	,319	,545	1												
CaCO ₃	-,397	-,218	-,498	-,368	1											
HCO ₃ ⁻	-,090	,329	-,066	-,141	,361	1										
Cl ⁻	,150	-,456	-,080	,268	,162	,319	1									
K+	-,443	,072	-,499	-,479	,614	,006	-,635	1								
ALCAL	-,580	,016	-,615	-,598	,651	,714	-,082	,621	1							
pH	-,545	-,116	-,727	-,537	,618	,112	-,472	,945**	,752	1						
Mn	,731	,725	,858*	,618	-,519	,135	,033	-,508	-,431	-,623	1					
Zn	-,533	-,472	-,586	-,467	,946**	,204	,251	,505	,535	,531	-,697	1				
Cr	,316	-,105	,263	,370	-,444	,233	,620	-,840*	-,324	-,740	,199	-,319	1			
Cd	-,437	-,682	-,923**	-,287	,596	,233	,379	,336	,589	,581	-,737	,651	-,081	1		
Pb	-,472	-,145	-,310	-,481	,938**	,331	,107	,529	,553	,465	-,465	,924**	-,386	,362	1	
C.E	-,602	,087	-,381	-,671	,131	-,176	-,849*	,801*	,440	,760*	-,400	,093	-,745	,044	,142	1

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).
 * La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Anexo 11 Correlación de la cuenca media de muestras de aguas.

	cuenca media Agua															
	Na+	Ca++	Mg++	R.A.S.	CaCO ₃	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	K+	ALCAL	pH	Mn	Zn	Cr	Cd	Pb	C.E
Na+																
Ca++	,768*	1														
Mg++	,954**	,818*	1													
R.A.S.	,984**	,659	,896**	1												
CaCO ₃	-,223	,377	-,185	-,320	1											
HCO ₃ ⁻	-,157	,136	-,208	-,155	,613	1										
Cl ⁻	-,256	,142	-,040	-,361	,539	,288	1									
K+	-,051	,009	-,295	,024	,325	,532	-,504	1								
ALCAL	-,392	,033	-,409	-,407	,730	,827*	,458	,493	1							
pH	-,068	-,556	-,138	,046	-,580	-,450	-,058	-,279	-,306	1						
Mn	,460	,295	,609	,389	-,484	-,810*	-,068	-,734	-,838*	,076	1					
Zn	-,085	-,316	,022	-,068	-,279	-,264	,529	-,722	-,224	,726	,236	1				
Cr	,310	,261	,422	,260	-,371	-,097	-,237	-,282	-,425	-,492	,503	-,280	1			
Cd	-,172	-,514	-,104	-,139	-,793*	-,750	-,368	-,508	-,768*	,339	,614	,218	,449	1		
Pb	-,142	-,271	-,268	-,062	-,227	,394	-,601	,545	,076	-,334	-,381	-,570	,483	,157	1	
C.E	-,387	-,653	-,510	-,264	-,251	-,126	-,068	,171	,199	,801*	-,399	,358	-,728	,051	-,153	1

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

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

Anexo 12 Correlación de cuenca baja de muestras de aguas.

	cuenca baja Agua															
	Na+	Ca++	Mg++	R.A.S.	CaCO ₃	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	K+	ALCAL	pH	Mn	Zn	Cr	Cd	Pb	C.E
Na+	1															
Ca++	-,171	1														
Mg++	-,056	,728*	1													
R.A.S.	,876**	-,604	-,479	1												
CaCO ₃	,212	,388	,346	-,032	1											
HCO ₃ ⁻	,236	-,591	-,898**	,563	-,261	1										
Cl ⁻	,231	-,290	-,415	,373	-,674	,510	1									
K+	,148	,752*	,428	-,198	,588	-,208	-,191	1								
ALCAL	-,205	-,582	-,890**	,196	-,062	,726*	,006	-,298	1							
pH	-,050	-,732*	-,549	,295	-,565	,271	,168	-,939**	,424	1						
Mn	-,673	-,499	-,414	-,304	-,369	,328	,096	-,530	,500	,340	1					
Zn	-,578	-,020	,290	-,513	-,624	-,444	,238	-,382	-,349	,211	,428	1				
Cr	,310	-,600	-,908**	,632	-,328	,947**	,563	-,152	,709*	,283	,180	-,400	1			
Cd	,039	,405	,392	-,160	-,291	-,286	,571	,392	-,607	-,458	-,256	,491	-,152	1		
Pb	-,102	,018	-,489	-,001	,432	,365	-,130	,191	,666	-,016	,017	-,557	,340	-,365	1	
C.E	-,281	-,498	-,646	,055	,134	,600	-,287	-,258	,857**	,262	,631	-,372	,464	-,785*	,461	1

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).
 * La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Anexo 13 Comparación de medias de Cu por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.

Suelo Cuenca Alta	Media	D.E	Min	Max	X<=x	X>x	X=x
Fracción soluble en aguas	0.645	0.67	0.11	1.71	0.68	0.32	0
Fracción Intercambiable	30.185	34.39	0.00	75.00	0.99	0.01	0
Ligada Al Oxido de Mn	9.122	14.41	0.00	31.85	0.97	0.03	0
Ligada al Oxido de Fe	21.012	22.92	0.11	44.93	0.98	0.02	0
Ligada a la Mo	23.913	26.36	0.11	55.45	0.99	0.02	0
Residual	15.125	8.52	1.33	24.25	0.98	0.02	0
Suelo Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada al Oxido de Fe	6.928	7.37	1.17	17.57	0.95	0.05	0
Ligada a la Mo	3.407	3.72	0.00	8.70	0.91	0.09	0
Residual	89.665	6.63	80.15	94.39	0.99	0.01	0
Suelo Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.002	0.00	0.00	0.01	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.002	0.00	0.00	0.01	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.002	0.00	0.00	0.01	0.50	0.50	0
Ligada al Oxido de Fe	6.830	9.46	1.51	25.88	0.95	0.05	0
Ligada a la Mo	12.007	9.35	1.80	26.47	0.97	0.03	0
Residual	81.155	17.48	47.63	94.18	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Alta							
Fracción soluble en aguas	0.267	0.38	0.00	0.97	0.58	0.42	0
Fracción Intercambiable	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada al Oxido de Fe	16.975	15.64	5.60	45.89	0.98	0.02	0
Ligada a la Mo	21.188	9.81	7.51	36.90	0.98	0.02	0
Residual	61.570	19.00	31.43	84.90	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	0.31	0.52	0.00	1.34	0.60	0.40	0
Fracción Intercambiable	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada al Oxido de Fe	14.175	14.09	2.46	38.80	0.98	0.02	0
Ligada a la Mo	13.585	13.00	3.59	36.75	0.98	0.02	0
Residual	71.937	20.16	39.24	93.94	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.090	0.22	0.00	0.53	0.53	0.47	0
Fracción Intercambiable	0.003	0.01	0.00	0.01	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.003	0.01	0.00	0.01	0.50	0.50	0
Ligada al Oxido de Fe	22.668	26.44	0.62	65.60	0.99	0.01	0
Ligada a la Mo	6.138	2.62	3.68	10.23	0.95	0.05	0
Residual	71.097	25.73	30.15	94.80	0.99	0.01	0

Anexo 14 Comparación de medias de Zn por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.

Suelo Cuenca Alta	Media	D.E	Min	Max	X<=x	X>x	X=x
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.147	0.23	0.00	0.44	0.55	0.45	0
Ligada Al Oxido de Mn	6.352	7.45	0.00	15.51	0.95	0.05	0
Ligada al Oxido de Fe	15.548	9.02	1.42	28.46	0.98	0.02	0
Ligada a la Mo	16.995	6.45	9.30	24.54	0.98	0.02	0
Residual	60.955	17.18	38.76	89.26	0.99	0.01	0
Suelo Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	1.252	2.50	0.00	5.00	0.79	0.21	0
Fracción Intercambiable	1.252	2.50	0.00	5.00	0.79	0.21	0
Ligada Al Oxido de Mn	24.475	45.68	0.00	92.90	0.99	0.01	0
Ligada al Oxido de Fe	6.025	4.55	0.01	9.80	0.95	0.05	0
Ligada a la Mo	2.067	2.49	0.00	5.00	0.86	0.14	0
Residual	64.93	39.14	7.07	90.20	0.99	0.01	0
Suelo Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	1.432	2.48	0.00	6.06	0.81	0.19	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.783	1.11	0.00	2.54	0.71	0.29	0
Ligada al Oxido de Fe	12.930	7.49	3.53	24.91	0.98	0.02	0
Ligada a la Mo	2.703	2.89	0.00	6.39	0.89	0.11	0
Residual	82.145	5.58	75.08	88.45	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Alta							
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	1.127	1.89	0.00	4.53	0.77	0.23	0
Ligada Al Oxido de Mn	4.230	1.94	1.89	6.09	0.93	0.07	0
Ligada al Oxido de Fe	18.780	9.62	5.23	30.19	0.98	0.02	0
Ligada a la Mo	12.873	9.92	4.32	29.15	0.98	0.02	0
Residual	62.988	17.08	42.79	81.74	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	1.362	1.53	0.00	3.48	0.80	0.20	0
Ligada al Oxido de Fe	22.080	23.90	4.38	67.13	0.99	0.01	0
Ligada a la Mo	4.527	3.19	2.19	10.78	0.93	0.07	0
Residual	72.030	26.21	25.82	92.80	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	2.590	4.24	0.00	10.75	0.88	0.12	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.238	0.34	0.00	0.87	0.57	0.43	0
Ligada al Oxido de Fe	11.913	11.07	5.04	33.49	0.97	0.03	0
Ligada a la Mo	2.188	1.27	0.37	3.90	0.86	0.14	0
Residual	83.067	10.14	63.76	92.08	0.99	0.01	0

Anexo 15 Comparación de medias de Fe por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.

Suelo Cuenca Alta	Media	D.E	Min	Max	X<=x	X>x	X=x
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.400	0.21	0.22	0.81	0.62	0.38	0
Ligada al Oxido de Fe	3.155	3.69	0.00	8.24	0.90	0.10	0
Ligada a la Mo	2.517	2.86	0.19	6.99	0.88	0.12	0
Residual	93.922	2.12	90.96	96.85	0.99	0.01	0
Suelo Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	0.027	0.04	0.00	0.09	0.51	0.49	0
Fracción Intercambiable	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.160	0.05	0.13	0.23	0.55	0.45	0
Ligada al Oxido de Fe	2.220	2.60	0.00	4.95	0.87	0.13	0
Ligada a la Mo	0.117	0.17	0.00	0.38	0.57	0.43	0
Residual	97.410	2.51	94.63	99.70	0.99	0.01	0
Suelo Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.055	0.08	0.00	0.20	0.52	0.48	0
Fracción Intercambiable	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.155	0.09	0.05	0.25	0.55	0.45	0
Ligada al Oxido de Fe	4.430	5.70	0.00	15.39	0.93	0.07	0
Ligada a la Mo	0.252	0.35	0.01	0.91	0.58	0.42	0
Residual	93.713	5.90	84.01	98.85	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Alta							
Fracción soluble en aguas	0.003	0.01	0.00	0.02	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.002	0.00	0.00	0.01	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.665	0.30	0.24	1.01	0.69	0.31	0
Ligada al Oxido de Fe	23.085	28.11	0.00	64.97	0.99	0.01	0
Ligada a la Mo	1.600	2.61	0.17	6.80	0.82	0.18	0
Residual	74.645	26.75	34.19	98.75	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.558	0.46	0.06	1.13	0.66	0.34	0
Ligada al Oxido de Fe	17.517	19.65	3.18	56.56	0.99	0.02	0
Ligada a la Mo	0.332	0.27	0.00	0.74	0.60	0.40	0
Residual	81.592	19.66	42.64	96.50	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.558	0.46	0.06	1.13	0.66	0.34	0
Ligada al Oxido de Fe	17.517	19.65	3.18	56.56	0.98	0.02	0
Ligada a la Mo	0.332	0.27	0.00	0.74	0.60	0.40	0
Residual	81.592	19.66	42.64	96.50	0.99	0.01	0

Anexo 16 Comparación de medias de Mn por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.

Suelo Cuenca Alta	Media	D.E	Min	Max	X<=x	X>x	X=x
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.032	1.56	0.00	0.32	0.68	0.32	0
Ligada Al Oxido de Mn	7.223	10.60	0.22	25.02	0.96	0.04	0
Ligada al Oxido de Fe	8.558	5.65	3.02	17.46	0.96	0.04	0
Ligada a la Mo	8.627	12.35	0.19	32.08	0.96	0.04	0
Residual	70.362	27.77	25.45	95.31	0.99	0.01	0
Suelo Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.195	0.32	0.00	0.67	0.56	0.44	0
Ligada Al Oxido de Mn	4.802	5.52	0.13	10.97	0.93	0.07	0
Ligada al Oxido de Fe	6.860	3.29	3.93	11.34	0.95	0.05	0
Ligada a la Mo	1.927	2.12	0.00	4.24	0.85	0.15	0
Residual	86.210	10.50	76.81	95.94	0.99	0.01	0
Suelo Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.002	0.00	0.00	0.01	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.020	0.05	0.00	0.12	0.51	0.49	0
Ligada Al Oxido de Mn	4.633	6.12	0.09	15.86	0.99	0.01	0
Ligada al Oxido de Fe	11.240	6.01	3.62	17.9	0.97	0.03	0
Ligada a la Mo	1.497	1.55	0.01	3.59	0.81	0.19	0
Residual	82.608	11.82	65.87	96.12	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Alta							
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Ligada Al Oxido de Mn	10.118	12.56	0.24	22.00	0.97	0.03	0
Ligada al Oxido de Fe	28.973	22.51	9.93	64.97	0.99	0.01	0
Ligada a la Mo	4.175	4.96	0.17	12.26	0.93	0.07	0
Residual	56.718	13.79	34.10	72.39	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	0.000	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.023	0.06	0.00	0.14	0.51	0.49	0
Ligada Al Oxido de Mn	10.095	12.42	0.06	31.37	0.97	0.03	0
Ligada al Oxido de Fe	21.855	17.25	10.44	56.56	0.99	0.01	0
Ligada a la Mo	2.385	2.85	0.00	7.60	0.87	0.13	0
Residual	65.638	19.60	42.64	89.29	0.99	0.01	0
Sedimento Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.008	0.02	0.00	0.05	0.50	0.50	0
Fracción Intercambiable	0.025	0.05	0.00	0.12	0.51	0.49	0
Ligada Al Oxido de Mn	6.490	6.67	0.32	13.90	0.95	0.05	0
Ligada al Oxido de Fe	23.950	15.34	10.39	51.51	0.99	0.01	0
Ligada a la Mo	1.915	1.74	0.13	4.18	0.85	0.15	0
Residual	67.608	10.76	47.95	79.22	0.99	0.01	0

Anexo 17 Comparación de medias de Cr por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.

Suelo Cuenca Alta	Media	D.E	Min	Max	X<=x	X>x	X=x
Fracción soluble en aguas	0.002	0.00	0.00	0.01	0.5006	0.4993	0
Fracción Intercambiable	0.392	0.52	0.00	1.32	0.6189	0.381	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.293	0.41	0.00	1.05	0.5907	0.4092	0
Ligada al Oxido de Fe	1.035	1.20	0.00	2.74	0.7554	0.2445	0
Ligada a la Mo	6.800	3.83	0.41	11.19	0.9535	0.0464	0
Residual	91.478	5.69	83.70	99.58	0.9965	0.0034	0
Suelo Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	0.840	1.01	0.00	2.02	0.7223	0.2776	0
Fracción Intercambiable	0.167	0.21	0.00	0.42	0.5526	0.4473	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.270	0.31	0.00	0.59	0.5839	0.4160	0
Ligada al Oxido de Fe	0.680	0.79	0.00	1.48	0.6900	0.3099	0
Ligada a la Mo	0.845	0.98	0.00	2.26	0.7233	0.2766	0
Residual	97.188	2.96	94.23	99.99	0.9967	0.0032	0
Suelo Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.002	0.00	0.00	0.01	0.5006	0.4993	0
Fracción Intercambiable	0.783	1.12	0.00	2.86	0.7114	0.2885	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.733	1.52	0.00	3.81	0.7013	0.2986	0
Ligada al Oxido de Fe	0.832	1.21	0.00	3.05	0.7208	0.2791	0
Ligada a la Mo	2.370	3.63	0.00	9.05	0.8729	0.1270	0
Residual	95.283	7.4	81.24	99.99	0.9966	0.0033	0
Sedimento Cuenca Alta							
Fracción soluble en aguas	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0
Fracción Intercambiable	0.253	0.29	0.00	0.61	0.5788	0.4211	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.273	0.36	0.00	0.91	0.5848	0.4151	0
Ligada al Oxido de Fe	3.133	3.78	0.00	9.11	0.9016	0.0983	0
Ligada a la Mo	5.178	4.45	0.00	10.12	0.9392	0.0607	0
Residual	91.158	8.19	80.09	99.99	0.9965	0.0034	0
Sedimento Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	0.203	0.50	0.00	1.22	0.5637	0.4362	0
Fracción Intercambiable	0.360	0.57	0.00	1.46	0.6099	0.3900	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.320	0.48	0.00	1.22	0.5785	0.4014	0
Ligada al Oxido de Fe	1.458	1.49	0.00	4.00	0.8086	0.1913	0
Ligada a la Mo	1.260	1.14	0.00	2.93	0.7864	0.2135	0
Residual	96.393	2.91	91.22	99.99	0.9966	0.0033	0
Sedimento Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.055	0.09	0.00	0.18	0.5178	0.4825	0
Fracción Intercambiable	0.155	0.19	0.00	0.46	0.5489	0.4510	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.083	0.11	0.00	0.27	0.5263	0.4736	0
Ligada al Oxido de Fe	0.470	0.65	0.00	1.60	0.6398	0.3601	0
Ligada a la Mo	2.785	2.51	0.00	7.04	0.8902	0.1097	0
Residual	96.447	2.42	92.95	98.90	0.9966	0.0033	0

Anexo 18 Comparación de medias de Cd por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.

Suelo Cuenca Alta	Media	D.E	Min	Max	X<=x	X>x	X=x
Fracción soluble en aguas	7.817	8.50	0.15	17.36	0.9594	0.0405	0
Fracción Intercambiable	45.463	21.89	23.55	75.00	0.9929	0.0070	0
Ligada Al Oxido de Mn	15.055	8.85	0.00	24.31	0.9788	0.0211	0
Ligada al Oxido de Fe	6.355	8.89	0.15	22.22	0.9503	0.0496	0
Ligada a la Mo	1.520	2.15	0.05	4.97	0.8147	0.1852	0
Residual	23.788	11.61	4.86	34.48	0.9866	0.0133	0
Suelo Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	9.720	8.85	0.00	18.37	0.9673	0.0326	0
Fracción Intercambiable	39.365	18.58	18.37	63.64	0.9919	0.0080	0
Ligada Al Oxido de Mn	13.793	4.72	9.09	9.11	0.9769	0.0230	0
Ligada al Oxido de Fe	5.553	7.15	0.18	15.29	0.9432	0.0567	0
Ligada a la Mo	12.895	8.59	0.18	19.11	0.9753	0.0246	0
Residual	18.680	7.13	8.28	24.08	0.9829	0.0170	0
Suelo Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	22.350	22.02	0.20	53.81	0.9857	0.0142	0
Fracción Intercambiable	25.642	9.72	13.42	37.25	0.9875	0.0124	0
Ligada Al Oxido de Mn	17.540	14.56	0.12	32.68	0.9818	0.0181	0
Ligada al Oxido de Fe	1.848	2.67	0.00	5.37	0.8421	0.1578	0
Ligada a la Mo	1.843	2.90	0.07	7.14	0.8417	0.1582	0
Residual	30.778	15.02	8.44	47.65	0.9896	0.0103	0
Sedimento Cuenca Alta							
Fracción soluble en aguas	7.297	8.98	0.16	21.19	0.9566	0.0433	0
Fracción Intercambiable	40.513	23.93	17.06	71.43	0.9921	0.0078	0
Ligada Al Oxido de Mn	18.453	8.97	5.33	27.78	0.9827	0.0172	0
Ligada al Oxido de Fe	5.950	7.09	0.16	16.95	0.9469	0.0530	0
Ligada a la Mo	0.098	0.10	0.00	0.22	0.5310	0.4689	0
Residual	27.687	20.60	0.32	58.36	0.9885	0.0114	0
Sedimento Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	13.762	11.30	0.20	25.72	0.9769	0.0230	0
Fracción Intercambiable	42.912	20.20	18.52	70.00	0.9925	0.0074	0
Ligada Al Oxido de Mn	12.507	6.56	0.23	17.61	0.9746	0.0253	0
Ligada al Oxido de Fe	3.767	4.52	0.20	11.27	0.9174	0.0825	0
Ligada a la Mo	4.952	5.26	0.20	10.56	0.9365	0.0634	0
Residual	22.102	12.18	7.75	35.12	0.9856	0.0143	0
Sedimento Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	17.672	12.53	6.96	41.45	0.9820	0.0179	0
Fracción Intercambiable	35.235	23.10	17.36	81.08	0.9909	0.0090	0
Ligada Al Oxido de Mn	15.510	13.98	0.00	34.17	0.9795	0.0204	0
Ligada al Oxido de Fe	5.620	8.56	0.10	22.27	0.9439	0.0560	0
Ligada a la Mo	0.682	1.37	0.07	3.47	0.6905	0.3094	0
Residual	25.283	12.53	4.59	38.89	0.9874	0.0125	0

Anexo 19 Comparación de medias de Ni por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.

Suelo Cuenca Alta	Media	D.E	Min	Max	X<=x	X>x	X=x
Fracción soluble en aguas	0.038	0.02	0.02	0.08	0.5220	0.4879	0
Fracción Intercambiable	0.373	0.81	0.02	2.03	0.6136	0.3863	0
Ligada Al Oxido de Mn	4.025	6.72	0.02	16.16	0.9224	0.0775	0
Ligada al Oxido de Fe	43.428	26.22	7.86	80.73	0.9926	0.0073	0
Ligada a la Mo	9.733	15.06	0.03	31.50	0.9674	0.0325	0
Residual	42.407	26.42	19.07	84.22	0.9924	0.0075	0
Suelo Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	6.200	8.14	0.00	17.15	0.9490	0.0509	0
Fracción Intercambiable	0.345	0.65	0.01	1.32	0.6057	0.3942	0
Ligada Al Oxido de Mn	9.197	10.90	0.01	21.52	0.9655	0.0344	0
Ligada al Oxido de Fe	13.475	2.19	10.55	15.28	0.9764	0.0235	0
Ligada a la Mo	2.330	3.99	0.01	8.28	0.8709	0.1290	0
Residual	68.380	9.31	55.17	77.06	0.9953	0.0046	0
Suelo Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.393	0.89	0.01	2.20	0.6191	0.3808	0
Fracción Intercambiable	2.147	3.47	0.01	8.06	0.8612	0.1387	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.040	0.04	0.00	0.12	0.5127	0.4872	0
Ligada al Oxido de Fe	37.213	17.31	17.60	61.29	0.9914	0.0085	0
Ligada a la Mo	3.575	7.83	0.01	19.48	0.9131	0.0868	0
Residual	56.625	21.54	30.52	80.17	0.9943	0.0056	0
Sedimento Cuenca Alta							
Fracción soluble en aguas	2.100	5.07	0.02	12.45	0.8585	0.1414	0
Fracción Intercambiable	1.250	2.61	0.02	6.53	0.7852	0.2147	0
Ligada Al Oxido de Mn	2.047	3.21	0.02	7.26	0.8553	0.1446	0
Ligada al Oxido de Fe	44.240	20.42	24.80	74.85	0.9928	0.0071	0
Ligada a la Mo	1.882	3.51	0.00	8.77	0.8445	0.1554	0
Residual	48.483	19.56	16.20	72.21	0.9934	0.0065	0
Sedimento Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	3.247	5.30	0.01	12.45	0.9049	0.0950	0
Fracción Intercambiable	1.237	2.61	0.01	6.53	0.7835	0.2164	0
Ligada Al Oxido de Mn	4.078	3.24	0.01	7.26	0.9234	0.0765	0
Ligada al Oxido de Fe	29.097	6.56	21.11	40.05	0.9890	0.0109	0
Ligada a la Mo	1.747	2.74	0.01	6.98	0.8345	0.1654	0
Residual	60.595	12.82	47.12	78.84	0.9947	0.0052	0
Sedimento Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.015	0.01	0.01	0.02	0.5047	0.4952	0
Fracción Intercambiable	0.015	0.01	0.01	0.02	0.5047	0.4952	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.015	0.01	0.01	0.02	0.5047	0.4952	0
Ligada al Oxido de Fe	29.205	16.64	12.74	53.56	0.9891	0.0108	0
Ligada a la Mo	0.63	1.5	0.01	3.7	0.6789	0.3210	0
Residual	70.115	16.85	46.35	87.22	0.9954	0.0045	0

Anexo 20 Comparación de medias de Pb por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.

Suelo Cuenca Alta	Media	D.E	Min	Max	X<=x	X>x	X=x
Fracción soluble en aguas	6.255	8.64	0.03	21.46	0.9495	0.0504	0
Fracción Intercambiable	6.852	7.05	0.26	14.24	0.9538	0.0461	0
Ligada Al Oxido de Mn	7.477	8.50	0.02	17.89	0.9576	0.0423	0
Ligada al Oxido de Fe	31.317	14.28	8.51	46.70	0.9898	0.0101	0
Ligada a la Mo	6.455	6.80	0.02	13.72	0.9510	0.0489	0
Residual	41.647	28.44	7.42	86.28	0.9923	0.0076	0
Suelo Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	4.095	4.68	0.04	8.4	0.9237	0.0762	0
Fracción Intercambiable	0.037	0.01	0.03	0.05	0.5117	0.4882	0
Ligada Al Oxido de Mn	11.662	13.56	0.03	25.61	0.9727	0.0272	0
Ligada al Oxido de Fe	23.722	8.37	13.8	31.32	0.9865	0.0134	0
Ligada a la Mo	12.723	14.69	0.03	26.63	0.975	0.0249	0
Residual	47.752	31.7	16.33	78.22	0.9933	0.0066	0
Suelo Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	3.893	5.13	0.01	11.66	0.9199	0.080	0
Fracción Intercambiable	5.08	6.14	0.01	12.74	0.9381	0.0618	0
Ligada Al Oxido de Mn	7.707	10.52	0.01	24.49	0.9589	0.041	0
Ligada al Oxido de Fe	20.375	15.51	3.6	43.85	0.9843	0.0156	0
Ligada a la Mo	5.677	7.53	0.01	17.33	0.9444	0.0055	0
Residual	57.203	36.11	1.52	93.68	0.9444	0.0055	0
Sedimento Cuenca Alta							
Fracción soluble en aguas	10.293	11.52	0.03	25.00	0.9691	0.0308	0
Fracción Intercambiable	5.507	6.64	0.05	15.91	0.9428	0.0571	0
Ligada Al Oxido de Mn	7.405	8.05	0.05	12.50	0.9572	0.0427	0
Ligada al Oxido de Fe	45.488	14.5	33.25	71.19	0.9930	0.0069	0
Ligada a la Mo	9.495	8.95	0.05	24.12	0.9665	0.0334	0
Residual	21.805	16.43	2.22	43.81	0.9854	0.0145	0
Sedimento Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	8.927	10.89	0.02	25.17	0.9644	0.035	0
Fracción Intercambiable	3.72	4.84	0.04	10.89	0.9164	0.0835	0
Ligada Al Oxido de Mn	7.435	8.45	0.03	18.23	0.9574	0.0425	0
Ligada al Oxido de Fe	37.517	18.6	18.38	70.59	0.9915	0.0084	0
Ligada a la Mo	7.317	9.07	0.03	21.22	0.9567	0.0432	0
Residual	35.083	23.62	3.74	71.56	0.9909	0.009	0
Sedimento Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	5.705	6.38	0.02	13.86	0.9447	0.0552	0
Fracción Intercambiable	7.022	8.12	0.03	17.7	0.9549	0.045	0
Ligada Al Oxido de Mn	6.898	8.17	0.03	18.38	0.9541	0.0458	0
Ligada al Oxido de Fe	23.913	11.2	11.53	41.12	0.9866	0.0133	0
Ligada a la Mo	5.367	6.28	0.03	13.91	0.9413	0.0586	0
Residual	51.09	27.21	11.56	77.44	0.9937	0.0062	0

Anexo 21 Comparación de medias de As por T de Student en suelos y sedimentos en diferentes Fracciones.

Suelo Cuenca Alta	Media	D.E	Min	Max	X<=x	X>x	X=x
Fracción soluble en aguas	1.68	4.08	0.01	10.00	0.8290	0.1709	0
Fracción Intercambiable	7.565	14.17	0.01	35.32	0.9581	0.0418	0
Ligada Al Oxido de Mn	20.412	29.94	0.01	72.98	0.9844	0.0155	0
Ligada al Oxido de Fe	1.68	4.08	0.01	10.00	0.8290	0.1709	0
Ligada a la Mo	50.778	42.67	0.03	99.85	0.9937	0.0062	0
Residual	17.883	18.83	0.09	50.00	0.9822	0.0177	0
Suelo Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	8.545	7.46	0.01	16.67	0.9629	0.037	0
Fracción Intercambiable	8.545	7.46	0.01	16.67	0.9629	0.037	0
Ligada Al Oxido de Mn	31.768	41.04	5.00	92.90	0.9899	0.0100	0
Ligada al Oxido de Fe	8.545	7.46	0.01	16.67	0.9626	0.037	0
Ligada a la Mo	8.545	7.46	0.01	16.67	0.9629	0.037	0
Residual	34.06	30.1	7.07	75.00	0.9906	0.0093	0
Suelo Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.0170	0.02	0.00	0.04	0.5054	0.4945	0
Fracción Intercambiable	12.835	19.84	0.00	41.91	0.9752	0.0247	0
Ligada Al Oxido de Mn	0.170	0.37	0.01	0.92	0.5536	0.4463	0
Ligada al Oxido de Fe	45.355	35.59	0.42	84.99	0.9929	0.0070	0
Ligada a la Mo	26.278	33.84	0.01	84.46	0.9878	0.0121	0
Residual	15.34	4.64	8.07	22.62	0.9792	0.0207	0
Sedimento Cuenca Alta							
Fracción soluble en aguas	0.14	0.29	0.01	0.74	0.5442	0.4557	0
Fracción Intercambiable	0.14	0.29	0.01	0.74	0.5442	0.4557	0
Ligada Al Oxido de Mn	32.78	39.59	0.01	98.47	0.9902	0.0097	0
Ligada al Oxido de Fe	14.107	33.46	0.01	82.4	0.9774	0.0225	0
Ligada a la Mo	19.025	32.59	0.01	79.7	0.9832	0.0167	0
Residual	33.805	30.8	0.01	89.58	0.9905	0.0094	0
Sedimento Cuenca Media							
Fracción soluble en aguas	0.018	0.01	0.00	0.03	0.5057	0.4942	0
Fracción Intercambiable	14.883	16.65	0.01	34.50	0.9786	0.0213	0
Ligada Al Oxido de Mn	37.503	42.56	0.00	95.25	0.9915	0.0084	0
Ligada al Oxido de Fe	16.628	27.92	0.00	69.34	0.9808	0.0191	0
Ligada a la Mo	8.212	20.06	0.01	49.16	0.9614	0.0385	0
Residual	22.755	13.32	4.72	38.25	0.986	0.0139	0
Sedimento Cuenca Baja							
Fracción soluble en aguas	0.225	0.34	0.00	0.79	0.5704	0.4295	0
Fracción Intercambiable	26.39	34.74	0.02	74.63	0.9879	0.0120	0
Ligada Al Oxido de Mn	6.862	11.96	0.00	29.99	0.9539	0.0460	0
Ligada al Oxido de Fe	18.542	30.05	0.00	71.33	0.9828	0.0171	0
Ligada a la Mo	3.262	4.94	0.00	11.07	0.9053	0.0946	0
Residual	44.713	38.34	12.42	97.50	0.9928	0.0071	0