

EVALUACIÓN DE RIESGO ECOLÓGICO POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SEDIMENTOS COSTEROS DE UN ESTUARIO TROPICAL HIPEREUTRÓFICO

Ecologic risk assessment by potentially toxic elements in coastal sediments of a tropical hypereutrophic estuary

Julio César MARÍN-LEAL^{1*}, José Enrique ROJAS-ROMERO² y Cristian Arturo POLO-VALLEJO¹

¹ Universidad del Zulia, avenida 16 Guajira, núcleo técnico, municipio Maracaibo, Maracaibo 4011-A, apartado postal 523, estado Zulia, Venezuela.

² Universidad Nacional Experimental Rafael María Baralt, avenida Araguaney, sector Los Hornitos, municipio Miranda, Los Puertos de Altigracia 4036, estado Zulia, Venezuela.

*Autor para correspondencia: julio.marin2789@gmail.com

(Recibido: julio 2021; aceptado: marzo 2022)

Palabras clave: directrices de calidad de sedimento, enriquecimiento antrópico, índice de carga contaminante, índice de geoacumulación, Lago de Maracaibo, metales pesados.

RESUMEN

La composición física, química y biológica de los sedimentos se ha usado ampliamente como indicador de calidad ambiental de los ecosistemas acuáticos, no obstante, la aplicación de directrices de calidad permite estimar de manera práctica los riesgos ecológicos asociados a la presencia de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como metales, metaloides y otros. En este trabajo se evaluó el riesgo ecológico por Pb, Cd, Cr, Zn y Cu en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo (Venezuela), mediante un enfoque multidirectrices (índices de enriquecimiento elemental y evaluación de riesgo ecológico potencial). Para ello, se recolectaron 33 muestras de sedimentos superficiales en 11 estaciones de muestreo de la zona costera del lago, para determinar los niveles totales de los EPT mediante espectrometría de absorción atómica con horno de grafito, previa digestión ácida en reactores de alta presión. Las concentraciones medias fueron de 3.811 ± 3.161 , 0.032 ± 0.090 , 8.574 ± 6.429 , 26.480 ± 3.762 y 2.644 ± 1.792 mg/kg de masa seca para Pb, Cd, Cr, Zn y Cu, respectivamente. Los valores de los índices aplicados señalaron riesgos ecológicos de moderados a considerables por la presencia de Cd en algunas localidades, no obstante, las directrices de calidad de sedimento destacaron que la probabilidad de ocurrencia es muy baja o despreciable (9%), considerándose un ambiente propicio para la vida acuática. Los EPT con mayor potencial de riesgo ecológico fueron Cd y Zn, mientras que el Cu exhibió las menores posibilidades de efectos adversos. Es necesario evaluar el riesgo ecológico potencial asociado a EPT en sedimentos internos de la bahía, el estrecho y de la zona central del lago.

Key words: sediment quality guidelines, anthropogenic enrichment, pollutant load index, geo-accumulation index, Lake Maracaibo, heavy metals.

ABSTRACT

The physicochemical and biological composition of sediments has been widely used as an environmental quality indicator of aquatic ecosystems, however, the application of

different quality guidelines allows for a practical estimation of ecological risks associated with the presence of potentially toxic elements (PTE) such as metals, metalloids and others. In this work the ecological risk due to Pb, Cd, Cr, Zn and Cu presence in coastal sediments from Lake Maracaibo (Venezuela) were evaluated, using a multiguide-lines approach (elemental enrichment indices and evaluation of potential ecological risk). To do this, 33 surface sediment samples in 11 sampling stations in the lake coastal area were collected to determine the total PTE levels by means of atomic absorption spectrometry coupled to a graphite furnace after acid digestion in high-pressure vessels. The mean concentrations were 3.811 ± 3.161 , 0.032 ± 0.090 , 8.574 ± 6.429 , 26.480 ± 3.762 and 2.644 ± 1.792 mg/kg dry mass for Pb, Cd, Cr, Zn and Cu, respectively. The values of applied guidelines indicated moderate to considerable ecological risks due to the Cd presence in some localities, however, the sediment quality guidelines highlighted that the occurrence probability is very low or negligible (9%), so it can be considering an environment conducive to aquatic life. The EPTs with the highest potential for ecological risk were Cd and Zn, while Cu exhibited the lowest possibilities of adverse effects. It is necessary to assess the potential ecological risk associated with EPT levels in internal sediments of the bay, the strait and the central zone of lake.

INTRODUCCIÓN

El Lago de Maracaibo es un estuario tropical hipertrófico parcialmente mezclado, que presenta un grave problema de contaminación ambiental desde 1922, cuando en él se realizaron las primeras extracciones sub lacustres de petróleo crudo en el mundo, por parte de la Creole Petroleum Corporation (Cáceres 2012). En la actualidad, el lago está rodeado por cerca de 2000 industrias de diversa índole (petroquímicas, procesamiento de gas, transporte de hidrocarburos, metalmecánicas, curtiembres, farmacéuticas, mataderos de reses, cultivo de camarones, procesamiento de alimentos, entre otras) y cerca de 10 000 plataformas de perforación petrolera que operan cerca de su centro (Rodríguez 2000, CGR 2010). El carbón extraído en minas a cielo abierto cerca del río Guasare, es transportado a través del lago, actuando como posible fuente de arsénico (As), mercurio (Hg), vanadio (V) y plomo (Pb) (Soto 1998). Este ecosistema recibe también gran cantidad de nutrientes y otros elementos a partir de sus afluentes, descargas de aguas residuales no tratadas (domésticas e industriales) y fuentes agrícolas (Parra-Pardi 1979, Rodríguez 2000, Rivas et al. 2005). Adicionalmente, el dragado constante del canal de navegación interno (100.6 km de longitud y 11 m de profundidad media) para el tránsito de buques tanqueros internacionales, mantiene los sedimentos en constante suspensión y disponibilidad, para participar en las diferentes reacciones biogeoquímicas con las sustancias del agua circundante (de Bautista et al. 1999), incrementando la eutrofización y la capacidad de los elementos potencialmente tóxicos (EPT), como

metales, metaloides y otros, para ingresar a la cadena trófica acuática. Investigaciones previas en el Lago de Maracaibo han mostrado la presencia de concentraciones apreciables de EPT en agua, sedimento y biota (Colina et al. 2005, Salazar-Lugo 2009, Ávila et al. 2014, Marín-Leal et al. 2017).

Frecuentemente, los sedimentos han sido utilizados como indicadores de la calidad ambiental de los ecosistemas acuáticos, considerando el riesgo ecológico que representa la acumulación de EPT en las comunidades bióticas autóctonas (Wu et al. 2017, Fuentes-Hernández et al. 2019, Stamatis et al. 2019, Wang et al. 2019). Estos elementos son originados a partir de fuentes antrópicas, como la industrialización y la urbanización y de fuentes naturales, como la meteorización y erupciones volcánicas; llegan al cuerpo de agua y se incorporan gradualmente a los sedimentos recientes (Nordberg et al. 2015, de Sousa-Machado et al. 2016). Posteriormente son resuspendidos hacia la columna de agua por diversos procesos naturales (bioturbación, corrientes profundas, oleaje, tormentas) y actividades antrópicas (dragado, navegación, pesca, construcción, vertido) (Sundby et al. 1992, Kennish 2002) pudiendo entonces biomagnificarse en las cadenas tróficas a través de los procesos de bioconcentración y bioacumulación (Zuluaga-Rodríguez 2015, Ali y Khan 2018).

Para estimar el riesgo ecológico que representan los EPT contenidos en los sedimentos, se han desarrollado numerosos índices de evaluación de riesgos que consideran la concentración total o fraccional de los EPT (Wu et al. 2017, Fuentes-Hernández et al. 2019, Stamatis et al. 2019, Wang et al. 2019), entre los que se encuentran: grado de enriquecimiento

antrópico (Müller 1979, Hakanson 1980, Tomlinson et al. 1980), directrices de calidad de sedimento (DCS; CCME 2001), rango de efecto bajo, rango de efecto medio, nivel de efecto umbral y nivel de efecto probable (ERL, ERM, TEL y PEL, según sus siglas en inglés, respectivamente; Long et al. 1995, MacDonald et al. 2000), cociente ERM medio (m-ERM-Q, según sus siglas en inglés; Long y MacDonald 1998, Long et al. 2005) e índice de riesgo ecológico potencial (PERI, según sus siglas en inglés; Gan et al. 2000, Stamatidis et al. 2019).

El objetivo de este trabajo consistió en evaluar el riesgo ecológico por EPT (Pb, Cd, Cr, Zn y Cu) en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo, mediante la estimación del enriquecimiento elemental: factor de enriquecimiento (FE), grado de contaminación (GC), índice de carga contaminante (PLI, según sus siglas en inglés) e índice de geoacumulación (Igeo) y la evaluación de riesgo ecológico potencial: DCS (TEL, PEL, ERL, ERM y m-ERM-Q) y PERI. Este enfoque multidirectrices representa una estrategia innovadora que emplea la integración de diferentes criterios de calidad ambiental para explicar los riesgos potenciales asociados a la presencia de EPT en sedimentos y su posible impacto sobre la biota autóctona. La selección de los EPT obedeció a su relación con las actividades antrópicas que se desarrollan en la cuenca del lago, así como a la disponibilidad de directrices referenciales de calidad de sedimento (Long y MacDonald 1998, MacDonald et al. 2000, CCME 2001, Long et al. 2005).

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El Lago de Maracaibo se encuentra situado en el occidente de Venezuela (estado Zulia), entre los 70°30' y 73°24' de longitud oeste y los 8°22' y 11°51' de latitud norte (Fig. 1); presenta una profundidad media de 20 m y máxima de 34 m. El sistema recibe un flujo global de agua dulce de 1900 m³/seg, procedente de sus 135 afluentes, siendo los principales Catatumbo, Chama, Escalante, Birimbay, Motatán, Bravo y Santa Ana. Está conformado por las siguientes zonas íntimamente relacionadas: Golfo de Venezuela, bahía El Tablazo, estrecho de Maracaibo y lago propiamente dicho. El espejo de agua tiene 12 780 km² con un volumen de 280 km³, 152 km de largo y 70 km de ancho (Parra-Pardi 1979, Rodríguez 2000). La línea costera posee una extensión de 1485.2 km (Flores 2008), lo cual supone una fuerte interacción con el terreno y actividades circundantes.

Los sedimentos superficiales costeros del lago, en general, presentan una textura franco-arcillo-arenosa, con una mayor proporción de arena (> 90 %) en los Puertos de Altigracia y Ancón de Iturre, mientras que en Curarire y San Timoteo son arcillo-limosos (proporción de arena < 5 %) (Polo 2012).



Fig. 1. Mapa del Lago de Maracaibo (Venezuela), mostrando la ubicación de las 11 estaciones de muestreo (●).

Muestréos y recolección de muestras

Considerando las condiciones ambientales favorables, se realizaron tres muestréos puntuales (n = 3) durante el periodo seco (julio y agosto de 2019) en las estaciones que se mencionan a continuación, las cuales fueron seleccionadas en función de la distribución espacial, influencia antrópica y accesibilidad terrestre, a manera de observar características locales distintivas (Fig. 1): E-1. El Moján (10°58'13.9"N-71°44'20.8"W), E-2. Playa Apuz (10°51'47.6"N-71°42'26.8"W), E-3. Punta Capitán Chico (10°42'23.6"N-71°35'21.3"W), E-4. Curarire (10°16'38.1"N-71°48'56.8"W), E-5. Barranquitas

(09°58'09.7''N-72°01'43.1''W), E-6. Bobures (09°14'18.0''N-71°11'07.9''W), E-7. San Timoteo (09°47'22.5''N-71°04'30.9''W), E-8. El Ahorcado (10°01'38.3''N-71°13'49.2''W), E-9. Puertos de Altagracia (10°37'49.5''N-71°31'22.8''W), E-10. Punta Palmas (10°47'49.7''N-71°35'09.2''W) y E-11. Ancón de Iturre (10°47'37.1''N-71°26'10.3''W). La nomenclatura simplificada para estas estaciones es desde E-1 hasta E-11.

Las muestras de sedimento fueron recolectadas manualmente durante la marea baja, a una distancia aproximada de 25 m de la línea de costa y estuvieron conformadas por tres discos (20 cm de diámetro) aleatorios de los primeros 10 mm del sedimento (muestra compuesta de aprox. 1 kg). Estas muestras fueron mezcladas, conservadas en bolsas plásticas oscuras debidamente identificadas y refrigeradas con hielo para su transporte al laboratorio.

Análisis elemental y control de calidad

En el laboratorio, las muestras de sedimento fueron liofilizadas (equipo Labconco Freeze Dry System) y homogeneizadas. Luego, se realizó una digestión con ácido nítrico concentrado (HNO₃) en reactores de alta presión tipo Parr (modelo 243 ACT 304), a 130 ± 5 °C durante 4 h (Marín et al. 2014). Las concentraciones de EPT (Pb, Cd, Cr, Zn y Cu) se determinaron por triplicado, usando un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin-Elmer modelo 3100, en la modalidad de horno de grafito (Perkin-Elmer AS60). Las concentraciones se expresan en miligramos por kilogramo de sedimento seco (mg/kg masa seca).

Se realizó un estudio de recuperación de los EPT usando el sedimento estuarino 1646a del National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD, EUA, como material certificado de referencia (Pb: 11.7 ± 1.2, Cd: 0.148 ± 0.007, Cr: 40.9 ± 1.9, Zn: 48.9 ± 1.6 y Cu: 10.01 ± 0.34 mg/kg), con la finalidad de validar analíticamente la metodología. Los porcentajes de recuperación se encontraron dentro del rango normalmente aceptado (100 ± 5 %), indicando la buena exactitud del método de análisis. Por su parte, la precisión expresada como desviación estándar relativa, se ubicó por debajo de 5 %, mostrando un grado de variabilidad aceptable en las repeticiones de los análisis. Los límites de detección fueron: Pb 0.041, Cd 0.020, Cr 0.019, Zn 0.040 y Cu 0.022 mg/kg masa seca.

Factor de enriquecimiento y grado de contaminación

El FE para los elementos en sedimento, resultante de la influencia antrópica, se estimó de acuerdo con

la siguiente ecuación (Aprile y Bouvy 2008, Huang et al. 2014):

$$FE = \frac{\left(\frac{\text{Elemento}}{\text{Fe}}\right)_{\text{sedimento}}}{\left(\frac{\text{Elemento}}{\text{Fe}}\right)_{\text{corteza terrestre}}} \quad (1)$$

Donde: elemento/Fe es la relación entre la concentración del elemento y el Fe. El Fe fue elegido como elemento de normalización debido a que las fuentes naturales (98 %) dominan enormemente su entrada al ambiente acuático (Kamau 2002). Además, es una fase absorbente importante para los elementos traza y un trazador cuasiconservativo de las fases que contienen elementos naturales en sedimentos fluviales y costeros (Schiff y Weisberg 1999, Turner y Millward 2000). Los datos de abundancia de los elementos en la corteza terrestre (*background*) corresponden a Turekian y Wedepohl (1961), y los de Fe en sedimentos del Lago de Maracaibo a Colina (2001). Un valor de FE < 1 indica un nivel de enriquecimiento bajo (clase 1), de 1 a 3 nivel moderado (clase 2), de 4 a 6 nivel considerable (clase 3) y > 6 indica un nivel de enriquecimiento muy alto (clase 4; Hakanson 1980).

El GC se calculó aplicando la siguiente ecuación (Remeikaitė-Nikienė et al. 2018, Stamatis et al. 2019):

$$GC = \sum_{i=1}^n (FC) \quad (2)$$

Donde: FC es el factor de contaminación del elemento específico investigado. Un valor de GC < 6 indica un nivel de contaminación bajo (clase 1), de 6 a 12 nivel moderado (clase 2), de 13 a 24 nivel considerable (clase 3) y > 24 indica un nivel de contaminación muy alto (clase 4; Hakanson 1980, Bonnail et al. 2015). El FC se calculó de la siguiente manera (Hakanson 1980, Ghadimi 2014):

$$FC = \frac{Cs}{Cf} \quad (3)$$

Donde: Cs es la concentración del elemento en la muestra estudiada y Cf la concentración de fondo geoquímico del elemento dado. Para estos cálculos se emplearon las concentraciones de fondo de Turekian y Wedepohl (1961).

Índice de carga contaminante

El PLI se utilizó para determinar la contaminación total debida al contenido de EPT en los sedimentos costeros de las estaciones de muestreo, el cual se calculó con la siguiente ecuación (Usero et al. 1996, Deng et al. 2016, Stamatis et al. 2019):

$$PLI = (FC_1 \times FC_2 \times \dots \times FC_n)^{1/n} \quad (4)$$

Donde: n es el número de elementos y FC el factor de contaminación de los elementos estudiados. Los valores de PLI de 0 y 1 indican perfección o niveles de referencia normales de los elementos presentes, respectivamente; por el contrario, valores >1 indican deterioro progresivo del área (Tomlinson et al. 1980, Varol 2011, Stamatis et al. 2019).

Índice de geoacumulación

Se usó el I_{geo} para comprender el estado actual de contaminación por EPT en el Lago de Maracaibo, con respecto a la condición original, mediante la siguiente ecuación (Müller 1979, Sharifinia et al. 2018):

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{(1.5 \times C_{fn})} \right] \quad (5)$$

Donde: C_n es la concentración del elemento examinado en la muestra, C_{fn} la concentración de fondo geoquímico del elemento dado y 1.5 el factor de corrección de matriz de la concentración de fondo debido a los efectos litogénicos. Se utilizaron los datos de Turekian y Wedepohl (1961) como valores de concentración de fondo. Müller (1981) distinguió siete clases de sedimento con base en su I_{geo} : un valor ≤ 0 indica no contaminado (clase 0), de 0 a 1 no contaminado/moderadamente contaminado (clase 1), de 1 a 2 moderadamente contaminado (clase 2), de 2 a 3 moderado/fuertemente contaminado (clase 3), de 3 a 4 fuertemente contaminado (clase 4), de 4 a 5 fuerte/extremadamente contaminado (clase 5) y de 5 a 6 indica extremadamente contaminado (clase 6).

Directrices de calidad de sedimento

Como DCS se aplicaron las normas canadienses (CCME 2001), que contemplan concentraciones máximas de EPT para la protección de la vida acuática. Se compararon las concentraciones en los sedimentos costeros de cada sitio con estas DCS y también se clasificaron de acuerdo con lo siguiente: i) concentraciones por debajo de TEL no están asociadas con ningún efecto biológico adverso, entre TEL y PEL pueden ocurrir ocasionalmente, y por encima de PEL ocurren con frecuencia (MacDonald et al. 2000); ii) concentraciones menores a ERL rara vez pueden causar efectos biológicos adversos, entre ERL y ERM pueden ocurrir ocasionalmente, y mayores a ERM ocurren con frecuencia (Long et al. 1995).

La contaminación múltiple por EPT en los sedimentos, se calculó en términos del $m-ERM-Q$,

aplicando la siguiente relación (Long y MacDonald 1998, Long et al. 2006):

$$m - ERM - Q = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i}{ERM_i} \right)}{n} \quad (6)$$

Donde: C_i es la concentración del elemento i , ERM_i el valor ERM del elemento i , y n el número de elementos. Los valores de $m-ERM-Q$ se definen en cuatro clases de probabilidad de toxicidad sobre la biota (Long et al. 1998, Long y MacDonald 1998): < 0.10 indica una probabilidad de 9 % (clase 1); 0.11 a 0.50 de 21 % (clase 2); 0.51 a 1.50 de 49 % (clase 3) y > 1.50 indica una probabilidad de 76 % (clase 4).

Índice de riesgo ecológico potencial

El PERI permite determinar el riesgo ecológico teniendo en cuenta la toxicidad y los niveles generales de EPT (Hakanson 1980). Este índice fue calculado de la siguiente manera (Hakanson 1980, Bonnail et al. 2015, Stamatis et al. 2019):

$$PERI = \sum_{i=1}^n (FRPi) \quad (7)$$

$$FRPi = CT_i \times \left(\frac{C_{mi}}{C_{fi}} \right) \quad (8)$$

Donde: $FRPi$ es el factor de riesgo potencial del elemento en cuestión, CT_i el coeficiente de toxicidad del elemento ($Pb = 5$, $Cd = 30$, $Cr = 2$, $Zn = 1$, $Cu = 5$) (Zhao et al. 2005, Wang et al. 2011), C_{mi} la concentración del elemento i en el sedimento y C_{fi} la concentración de fondo del elemento i . Se utilizaron los datos de Turekian y Wedepohl (1961) como concentraciones de fondo para los EPT. Se emplearon los siguientes criterios para interpretar los valores de PERI y $FRPi$ (Gan et al. 2000, Stamatis et al. 2019): $FRPi < 30$, $PERI < 100$ indica riesgo bajo; $FRPi 30$ a 50, $PERI 100$ a 150 riesgo moderado; $FRPi 50$ a 100, $PERI 150$ a 200 riesgo considerable; $FRPi 100$ a 150, $PERI 200$ a 300 riesgo muy alto y $FRPi > 150$, $PERI > 300$ riesgo desastroso.

Análisis estadísticos de datos

Se calculó la estadística descriptiva (media aritmética, rango y desviación estándar) para las concentraciones de EPT e índices de riesgo ecológico potencial, mediante el método de datos censurados por la izquierda (Helsel 2012). Se aplicó un análisis de varianza de dos factores para determinar diferencias significativas de las concentraciones de cada EPT entre los muestreos y entre las estaciones de muestreo. Se usó el análisis multivariado (análisis

de correlación de Pearson, análisis de conglomerados y análisis de componentes principales, ACP), como herramienta matemática para identificar las posibles fuentes de EPT en sedimentos (Liu et al. 2017, Shen et al. 2019, Stamatis et al. 2019, Wang et al. 2019), así como asociaciones entre las concentraciones de EPT y entre las estaciones de muestreo. En la serie de datos se comprobó tanto la homogeneidad de las varianzas (prueba de Levene) como la distribución normal de los residuos (prueba de Kolmogorov-Smirnov). Para estos análisis de datos se utilizó el programa estadístico SPSS 20.0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Distribución de elementos potencialmente tóxicos en sedimentos costeros

Las concentraciones de EPT se presentaron en los rangos siguientes: 0.160 a 11.765, < 0.020 a 0.456

(80 % de los valores estuvieron por debajo del límite de detección), 1.182 a 30.210, 18.233 a 37.234 y 0.266 a 7.211 mg/kg masa seca (**Cuadro I**), para Pb, Cd, Cr, Zn y Cu, respectivamente. Las mayores proporciones se observaron en E-11 (bahía El Tablazo), E-5 (zona oeste del área del lago) y E-10 (estrecho de Maracaibo, **Fig. 2**), mientras que las menores se obtuvieron en E-1, E-9, E-2 y E-3; ubicadas principalmente al norte en la bahía El Tablazo (**Fig. 1**). Las diferencias de las concentraciones de EPT no fueron significativas entre los muestreos ($p > 0.05$), mientras que entre las estaciones y para la interacción muestreo \times estación fueron altamente significativas ($p < 0.01$). Las mayores concentraciones estarían relacionadas con eventos locales que funcionan como fuentes particulares de estos elementos en zonas relacionadas, como aportes rivereños, actividad industrial y descarga de aguas residuales no tratadas (Nordberg et al. 2015, de Sousa-Machado et al. 2016). La proporción general de las concentraciones fue: Zn > Cr > Pb > Cu > Cd.

CUADRO I. CONCENTRACIONES MEDIAS \pm DESVIACIONES ESTÁNDARES Y RANGOS (ENTRE PARÉNTESIS) PARA ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SEDIMENTOS COSTEROS DEL LAGO DE MARACAIBO (VENEZUELA).

Estación/EPT*	Pb	Cd	Cr	Zn	Cu
E-1	0.846 \pm 0.095 (0.734 - 0.996)	< 0.020 (< 0.020)	4.500 \pm 0.248 (4.209 - 4.801)	21.691 \pm 2.009 (18.233 - 24.021)	1.256 \pm 0.083 (1.122 - 1.387)
E-2	1.136 \pm 0.184 (0.912 - 1.406)	< 0.020 (< 0.020)	5.033 \pm 0.380 (4.389 - 5.634)	22.863 \pm 1.208 (20.894 - 23.901)	1.696 \pm 0.112 (1.570 - 1.876)
E-3	3.501 \pm 0.342 (3.026 - 3.944)	< 0.020 (< 0.020)	2.576 \pm 0.468 (2.001 - 3.232)	25.432 \pm 0.800 (24.022 - 26.455)	0.724 \pm 0.055 (0.656 - 0.790)
E-4	3.981 \pm 0.611 (3.032 - 4.820)	< 0.020 (< 0.020)	9.311 \pm 0.664 (8.434 - 10.705)	28.383 \pm 1.781 (26.032 - 30.788)	3.061 \pm 0.089 (2.930 - 3.198)
E-5	8.359 \pm 0.382 (7.701 - 8.760)	0.220 \pm 0.170 (0.034 - 0.456)	9.574 \pm 0.569 (8.657 - 10.333)	30.733 \pm 1.360 (28.766 - 32.345)	3.600 \pm 0.186 (3.399 - 3.898)
E-6	3.667 \pm 0.803 (3.003 - 4.960)	< 0.020 (< 0.020)	6.901 \pm 0.434 (6.244 - 7.511)	34.157 \pm 2.722 (30.204 - 37.234)	2.156 \pm 0.182 (1.898 - 2.456)
E-7	4.232 \pm 0.460 (3.766 - 4.966)	< 0.020 (< 0.020)	10.112 \pm 1.412 (8.533 - 12.321)	27.536 \pm 1.823 (24.665 - 30.231)	3.378 \pm 0.233 (3.032 - 3.765)
E-8	0.284 \pm 0.068 (0.160 - 0.388)	< 0.020 (< 0.020)	7.633 \pm 0.593 (6.619 - 8.433)	24.974 \pm 1.331 (22.387 - 26.789)	1.960 \pm 0.080 (1.843 - 2.111)
E-9	1.228 \pm 0.136 (1.000 - 1.359)	< 0.020 (< 0.020)	1.778 \pm 0.312 (1.182 - 2.211)	26.130 \pm 1.445 (23.983 - 28.222)	0.309 \pm 0.045 (0.266 - 0.411)
E-10	10.938 \pm 0.517 (10.222 - 11.765)	0.129 \pm 0.098 (0.025 - 0.292)	10.509 \pm 0.573 (9.765 - 11.344)	24.871 \pm 1.191 (23.330 - 26.233)	3.976 \pm 0.126 (3.840 - 4.211)
E-11	3.746 \pm 0.591 (3.155 - 4.618)	< 0.020 (< 0.020)	26.417 \pm 2.604 (22.345 - 30.210)	24.507 \pm 1.581 (22.321 - 26.322)	6.973 \pm 0.125 (6.833 - 7.211)

EPT: elementos potencialmente tóxicos, *: masa seca (mg/kg).

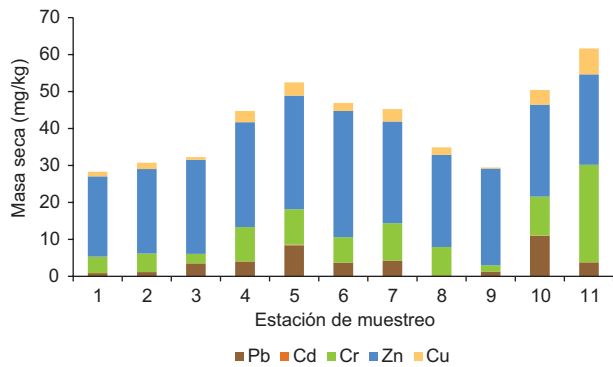


Fig. 2. Concentración y distribución de elementos potencialmente tóxicos en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo (Venezuela).

Estos valores de EPT resultan relativamente menores a los encontrados por Ávila et al. (2014) en estos sedimentos costeros del Lago de Maracaibo, con niveles medios de 34.57 mgPb/kg, 0.46 mgCd/kg y 14.53 mgCr/kg, debido posiblemente a una disminución en los aportes de las fuentes antrópicas, como consecuencia de la reducción de las actividades industriales en la cuenca durante los últimos años. También son menores a los observados en la zona costera de San Juan (Cuba), con concentraciones medias de 13.4 mgPb/kg, 10.7 mgCd/kg, 69.4 mgZn/kg y 42.6 mgCu/kg (Argota-Pérez et al. 2014), y difieren de los indicados por Fuentes-Hernández et al. (2019) para sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco (Venezuela), con valores medios de 6 mgPb/kg, 3.7 mgCd/kg, 21 mgCr/kg, 75 mgZn/kg

CUADRO II. MATRIZ DE CORRELACIONES DE PEARSON PARA ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SEDIMENTOS COSTEROS DEL LAGO DE MARACAIBO (VENEZUELA).

Elemento	Pb	Cd	Cr	Zn	Cu
Pb	-	-0.001	0.953*	0.280	0.088
Cd		-	0.070	0.268	0.219
Cr			-	0.480*	0.207
Zn				-	0.643*
Cu					-

*: correlación significativa al nivel 0.01, n = 33.

y 58 mgCu/kg; todo esto debido a diferencias en cuanto a las características hidrodinámicas, geomorfológicas y aportes antrópicos de cada cuenca hidrográfica particular.

En cuanto a las posibles fuentes de EPT en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo, se observaron correlaciones positivas altamente significativas entre algunos de los elementos analizados, de acuerdo con el análisis de correlación de Pearson (**Cuadro II**), las cuales representan fuentes similares de origen natural o antrópico. Así, se obtuvieron afinidades de Cr con Pb ($r = 0.953$, $p < 0.01$) y Zn ($r = 0.480$, $p < 0.01$), y de Cu con Zn ($r = 0.643$, $p < 0.01$). La inexistencia de correlaciones significativas de Cd con otro elemento, podría indicar el aporte de una fuente particular diferente a las del resto. El análisis de conglomerados (**Fig. 3a**) por su parte, mostró la

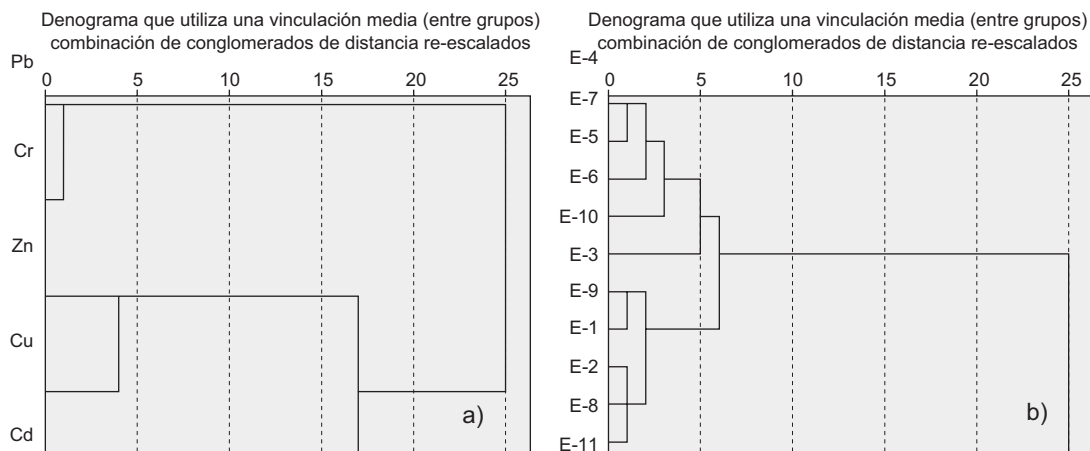


Fig. 3. Dendrogramas para el análisis jerárquico de conglomerados, mostrando las asociaciones en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo (Venezuela). a) Correlaciones de Pearson entre elementos potencialmente tóxicos; b) estaciones de muestreo de acuerdo con las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos. Las distancias métricas están basadas en el método de unión simple de distancias euclidianas (vecino más cercano).

CUADRO III. VARIANZA TOTAL EXPLICADA POR EL ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES PARA LAS CONCENTRACIONES DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SEDIMENTOS COSTEROS DEL LAGO DE MARACAIBO (VENEZUELA).

Componente	Autovalores iniciales			Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado
1	2.980	59.598	59.598	2.980	59.598	59.598
2	1.695	33.906	93.504	1.695	33.906	93.504
3	0.315	6.307	99.811			
4	0.009	0.189	100.000			

conformación de dos conglomerados distintivos de EPT; el primero formado por Pb y Cr, y el segundo por Zn, Cu y Cd, como resultado de los correspondientes pares de correlaciones significativas (**Cuadro II**): Cr-Pb, Cr-Zn y Cu-Zn, denotando una posible fuente común para estos elementos que potencia la toxicidad de los sedimentos. En el segundo conglomerado, se evidencia la separación del Cd de los otros dos elementos, como grupo relativamente diferenciado. De la misma manera, en el ACP se extrajeron dos componentes (**Cuadro III**), mediante la explicación del 93.50 % (componente 1: 59.59 %; componente 2: 33.91 %) de la varianza de las concentraciones de EPT. En el **cuadro IV** se observa que estos elementos se reúnen en dos grupos: grupo 1 formado por Pb, Cr (factores de carga > 0.9) y parcialmente Cd, y grupo 2 por Zn, Cu y Cd (factores de carga > 0.6), de acuerdo con las similitudes en su comportamiento (fuentes comunes) y la distribución en los sedimentos.

La dimensionalidad de los cinco factores iniciales (Pb, Cd, Cr, Zn y Cu) se redujo a dos componentes, mediante este ACP, mostrando la asociación de los

CUADRO IV. MATRIZ DE FACTORES DE CARGA EN EL ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES PARA LAS CONCENTRACIONES DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SEDIMENTOS COSTEROS DEL LAGO DE MARACAIBO (VENEZUELA).

Elemento	Componente*	
	1	2
Pb	0.997	0.080
Cd	-0.683	-0.692
Cr	0.973	0.205
Zn	-0.355	0.843
Cu	-0.669	0.677

*: valores en negrillas indican el componente al que corresponde cada factor.

EPT en cuanto a sus posibles fuentes de origen. De esta manera, Pb y Cr (componente 1), con una carga positiva muy fuerte (**Cuadro IV**), podrían originarse a partir de una fuente mixta (natural/antrópica) considerando que las concentraciones de estos elementos sólo excedieron los valores de fondo de la corteza terrestre (Turekian y Wedepohl 1961) en E-10 (1.2 veces mayor) y en E-11 (2.4 veces mayor, **Figs. 1 y 2**), respectivamente, como resultado de los procesos biogeoquímicos que se dan en el estrecho de Maracaibo y la bahía El Tablazo. El componente 2 (**Cuadro IV**), está formado por Zn, Cu (cargas positivas fuertes) y Cd (carga negativa relativamente fuerte); donde los dos primeros se podrían estar originando de fuentes naturales (principalmente procesos litogénicos), ya que ninguna concentración sobrepasó los valores de fondo (Turekian y Wedepohl 1961), mientras que el Cd excedió por 22 y 13 veces las concentraciones de fondo en las estaciones E-5 y E-10, respectivamente, haciendo referencia a los aportes antrópicos de una fuente distintiva (carga negativa) en estas zonas costeras del Lago de Maracaibo (explotación de carbón y petróleo, minería, agricultura). Lo anterior, en concordancia con el análisis de conglomerados (**Fig. 3a**), explicado anteriormente. De acuerdo con la jerarquización de las estaciones de muestreo con respecto a las concentraciones de EPT (**Fig. 3b**), se observaron dos conglomerados fuertemente diferenciados; uno conformado sólo por E-11 y otro por el resto de las estaciones, lo cual podría estar asociado a procesos locales en esta zona de la bahía El Tablazo (E-11, **Fig. 1**), que contribuyen grandemente a las concentraciones de EPT en los sedimentos costeros, particularmente de Cr.

Niveles de enriquecimiento de elementos potencialmente tóxicos en sedimentos costeros

Los FE para los sedimentos costeros del Lago de Maracaibo estuvieron entre 0.02 y 1.19 para Pb, 0.09 y 41.37 para Cd, 0.10 y 2.49 para Cr, 0.47 y

0.97 para Zn, y entre 0.01 y 0.22 para Cu. Sólo en E-5 y E-10 se observaron valores elevados para Cd (Fig. 4a), los cuales resultan > 6 e indican un nivel de enriquecimiento muy alto (clase 4), de acuerdo con Hakanson (1980). Las proporciones fueron Cd > Cr > Zn > Pb > Cu. Por su parte, la contaminación total por EPT en las estaciones de muestreo, indicada por los índices GC y PLI, estuvo entre 1.10 y 48.51 (Fig. 4b), y entre 0.10 y 1.34 (Fig. 4c), respectivamente, cuyos FC fueron 0.02 a 1.31 para Pb, 0.10 a 45.60 para Cd, 0.11 a 2.75 para Cr, 0.52 a 1.06 para Zn y 0.01 a 0.24 para Cu, con una proporción general de Cd > Cr > Zn > Pb > Cu. Los tenores de GC reflejan una contaminación considerable (clase 3, entre 12 y 24;

Hakanson 1980, Bonnail et al. 2015) en E-10 y muy alta (clase 4, > 24) en E-5, mientras que los de PLI señalan igualmente deterioro progresivo del área en E-5 y E-10 (Tomlinson et al. 1980, Varol 2011, Stamatis et al. 2019). En cuanto a Igeo, los rangos estuvieron entre -6.40 y -0.20, -3.91 y 4.93, -3.80 y 0.87, -1.53 y -0.50, y entre -7.40 y -2.64 para Pb, Cd, Cr, Zn y Cu (Fig. 4d), respectivamente, cuyas magnitudes mayores se observaron también en E-5 y E-10, indicando el nivel de fuertemente contaminado (clase 4, entre 3 y 4) y moderado/fuertemente contaminado (clase 3, entre 2 y 3), según Müller (1981), respectivamente. La proporción de los valores de Igeo fue Zn > Cr > Pb > Cd > Cu.

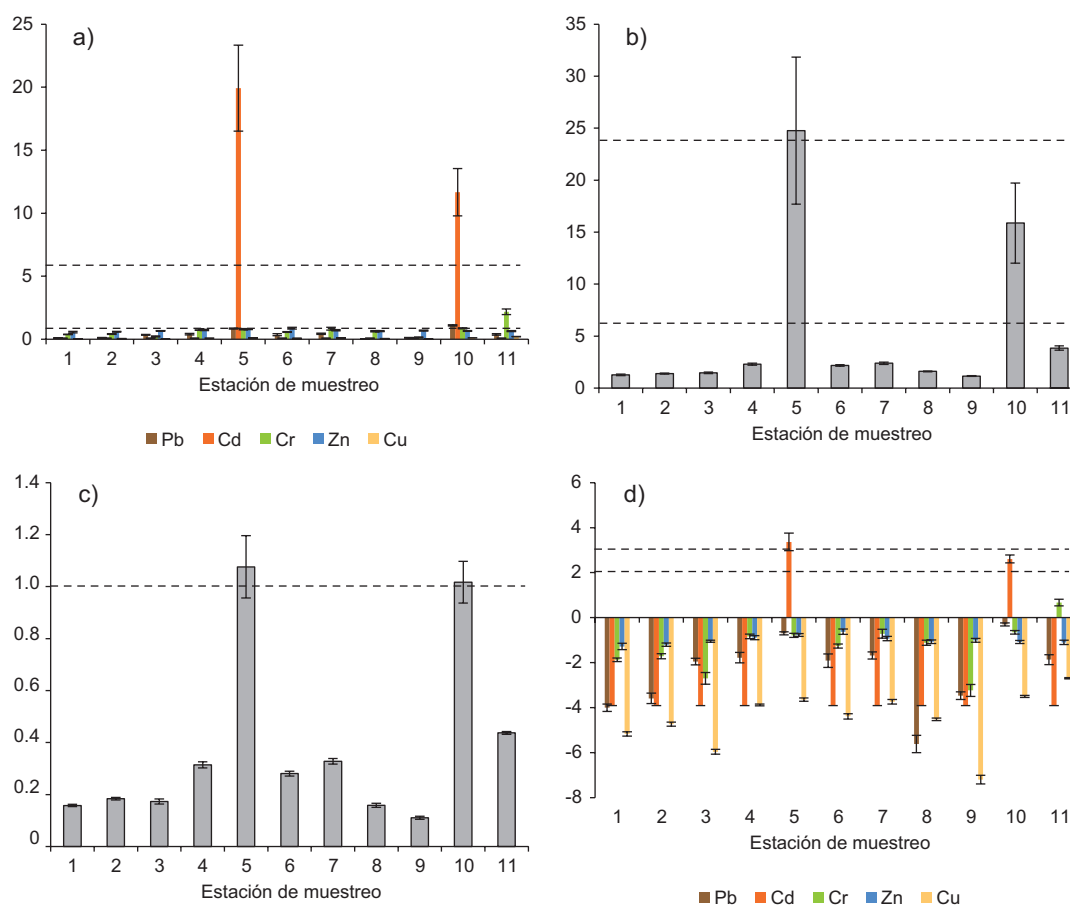


Fig. 4. Estimación del enriquecimiento de elementos potencialmente tóxicos en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo (Venezuela). a) Factor de enriquecimiento (FE), un valor de FE < 1 indica un nivel de enriquecimiento bajo y > 6 muy alto: líneas segmentadas (Hakanson 1980); b) grado de contaminación (GC), un valor de GC < 6 indica un nivel de contaminación bajo y > 24 muy alto: líneas segmentadas (Hakanson 1980, Bonnail et al. 2015); c) índice de carga contaminante (PLI), un valor de PLI > 1 indica deterioro progresivo del área: línea segmentada Tomlinson et al. 1980, Varol 2011, Stamatis et al. 2019); d) índice de geoacumulación (Igeo), valores de Igeo entre 2 y 3 indican moderado/fuertemente contaminado: líneas segmentadas Müller 1981. Las barras verticales indican la media aritmética ± desviación estándar para n = 3.

Estos valores de contaminación están influenciados principalmente por los altos niveles de enriquecimiento de Cd en estos sitios, cuyos aportes en E-5 podrían provenir de las fuentes ribereñas (ríos Palmar y Apón, **Fig. 1**) donde por ejemplo, Bracho et al. (2016) han reportaron concentraciones de ciertos EPT superiores a 5 mg/kg en sedimentos de la desembocadura del río Palmar (no hay reportes de concentraciones de Cd), mientras que Lasso et al. (2011) mencionan la elevada actividad agrícola y pecuaria desarrollada en la cuenca alta y media de este río, la cual podría generar contaminación por EPT (plaguicidas, fertilizantes, aguas residuales). En E-10, por su parte, las fuentes de Cd estarían relacionadas con la gran actividad industrial en la zona del estrecho de Maracaibo y bahía El Tablazo, donde se encuentra ubicado el complejo petroquímico El Tablazo y muchas otras empresas del ramo. No obstante, también podría existir una sobrestimación de los valores de enriquecimiento de Cd en E-5 y E-10 asociados con el uso de Fe como elemento normalizador, como resultado de la baja proporción elemental en los sedimentos de estas estaciones de muestreo. Según Birch (2020), los cambios en la granulometría de los sedimentos y la composición mineral de las arcillas, afectan las estimaciones de FE mediante el uso de Fe y Al como elementos normalizadores, incluso existiendo ambigüedades en los cálculos con respecto a un elemento en particular (Newman y Watling 2007).

De manera general, los datos de FE, GC, PLI y Igeo de los sedimentos costeros del Lago de Maracaibo, difieren de los de otros cuerpos de agua en función de los aportes de las diferentes fuentes de EPT locales (naturales y antrópicas) y de la dinámica propia de cada ecosistema. De esta manera, Fuentes-Hernández et al. (2019), para el caso del Golfo de Cariaco (Venezuela), señalaron FE para Pb de 0.55 a 1.17, Cd: 24 a 82, Cr: 0.17 a 1.13, Zn: 1.73 a 2.92 y Cu: 2.34 a 5.75, e Igeo para Pb: -3.32 a 1.74, Cd: 2.06 a 3.46, Cr: -5.08 a -1.91, Zn: -1.40 a -0.33, y Cu: -1.22 a 0.43; destacando un enriquecimiento moderadamente severo para Cd derivado del lavado de suelos agrícolas y descargas urbanas, al igual que en el presente trabajo para el Lago de Maracaibo. Similarmente, para el reservorio Salto Grande (Brasil), se indicaron valores de PLI entre 0.13 y 2.83 con Cu, Cr, Ni, Pb, Zn y Mn, destacando un aumento progresivo del nivel de deterioro ambiental en la sección del río, debido a existencia de áreas urbanas, pastoreo intensivo de ganado, producción de caña de azúcar y cítricos, y minería (Frascareli et al. 2018).

Riesgo ecológico asociado a elementos potencialmente tóxicos en sedimentos costeros

En el **cuadro V** se muestran los porcentajes de estaciones de muestreo que exhibieron concentraciones de EPT según los criterios definidos, es decir: < TEL/ERL, TEL/PEL a ERL/ERM, ≥ PEL/ERM y DCS.

CUADRO V. COMPARACIONES ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SEDIMENTOS COSTEROS DEL LAGO DE MARACAIBO (VENEZUELA) Y LAS DIRECTRICES DE CALIDAD DE SEDIMENTO.

Directrices de calidad de sedimento	Concentración (mg/kg)				
	Pb	Cd	Cr	Zn	Cu
TEL ¹	30.2	0.6	52.3	124	18.7
PEL ¹	112.2	4.2	160.4	271	108.2
ERL ²	46.7	1.2	81	150	34
ERM ²	218	9.6	370	410	270
DCS ³	35	0.6	37.3	123	35.7
Comparaciones	% de muestras en cada directriz				
< TEL	100	100	100	100	100
≥ TEL < PEL	0	0	0	0	0
≥ PEL	0	0	0	0	0
< ERL	100	100	100	100	100
≥ ERL < ERM	0	0	0	0	0
≥ ERM	0	0	0	0	0
< DCS	100	100	100	100	100

TEL: nivel de efecto umbral, PEL: nivel de efecto probable, ERL: rango de efecto bajo, ERM: rango de efecto medio, DCS: directrices de calidad de sedimento, ¹MacDonald et al. (2000), ²Long et al. (1995), ³CCME (2001).

Como se puede observar, todas (100 %) fueron $< TEL$, $< ERL$ y $< DCS$; esto significa que los niveles de EPT encontrados en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo, no están asociados con efectos biológicos adversos sobre las comunidades acuáticas (TEL; MacDonald et al. 2000) y raramente podrían causar estos efectos (ERL; Long et al. 1995). Además, dichas concentraciones garantizan la protección de la vida acuática, de acuerdo con las normas canadienses de calidad de sedimento (CCME 2001). Este panorama es más ventajoso que el reportado para el Golfo de Cariaco (Venezuela), donde se encontró que en 67 % de las muestras las concentraciones de Cd pueden provocar ocasionalmente efectos biológicos adversos ($\geq PEL$), mientras que en 83 % estos efectos pueden ocurrir ocasionalmente ($\geq ERL$ y $< ERM$), debido a las concentraciones de Cu (Fuentes-Hernández et al. 2019). En el reservorio Salto Grande (Brasil) se encontraron concentraciones $\geq TEL$ Cu $< PEL$, señalando que los efectos adversos sobre la biota pueden ocurrir ocasionalmente (Frascareli et al. 2018). De esta comparación se establece que las condiciones ecológicas en los sedimentos costeros del Lago de Maracaibo, son más favorables para el desarrollo de la vida acuática, considerando los elementos y directrices mencionadas.

Por otro lado, los valores de Ci/ERMi se presentaron en los siguientes rangos: 0.00 a 0.05, 0.00 a 0.05, 0.00 a 0.08, 0.04 a 0.09 y 0.00 a 0.03 para Pb, Cd, Cr, Zn y Cu, respectivamente, mientras que m-ERM-Q estuvo entre 0.01 (E-1) y 0.04 (E-5), debido

principalmente a las magnitudes de Zn (**Cuadro VI**). Estos niveles de contaminación múltiple por EPT en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo indican una probabilidad muy baja de toxicidad sobre la biota acuática (9 %, clase 1; Long et al. 1998, Long y MacDonald 1998). Estos son menores a los del Golfo de Cariaco (Venezuela), donde se determinó una probabilidad potencial tóxica de 21 % (Zn, Cd, Cr, Cu, Ni y Pb), con el mayor potencial ecotoxicológico para Cd y Ni (Fuentes-Hernández et al. 2019). Asimismo, son menores a los del Lago Khanpur (Pakistán) cuyo nivel de m-ERM-Q indicó un 21 % de probabilidad de toxicidad en los sedimentos para Cd, Cr, Cu, Mn y Pb. Este lago recibe efluentes urbanos e industriales no tratados y/o parcialmente tratados, escurrimientos agrícolas y de carreteras, desechos de granjas avícolas y contaminantes liberados durante el uso recreativo de lanchas (Iqbal y Shah 2014).

En la **figura 5a** se muestran los valores de FRP para Pb, Cd, Cr, Zn y Cu, los cuales se presentaron entre 0.09 y 6.54, 3.00 y 65.76, 0.21 y 5.49, 0.52 y 1.06, y entre 0.03 y 0.92, respectivamente. Las magnitudes más altas se obtuvieron para Cd en E-5 y E-10. La proporción general fue Cd $>$ Pb $>$ Cr $>$ Zn $>$ Cu. Por su parte, los niveles de PERI estuvieron entre 4.63 y 185.99; cuyos mayores tenores igualmente se observaron en E-5 y E-10 (**Fig. 5b**). Estos valores de FRP entre 30 y 50, y de PERI entre 100 y 150, observados en E-10, son indicativos de riesgo ecológico moderado para la biota; mientras que los de E-5 (FRP entre 50 y 100, y de PERI entre

CUADRO VI. VALORES DE COCIENTE ERM MEDIO (m-ERM-Q) PARA ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SEDIMENTOS COSTEROS DEL LAGO DE MARACAIBO (VENEZUELA).

Estación de muestreo	Ci/ERMi					m-ERM-Q
	Pb	Cd	Cr	Zn	Cu	
E-1 El Moján	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.01
E-2 Playa Apuz	0.01	0.00	0.01	0.06	0.01	0.02
E-3 Punta Capitán Chico	0.02	0.00	0.01	0.06	0.00	0.02
E-4 Curarire	0.02	0.00	0.03	0.07	0.01	0.02
E-5 Barranquitas	0.04	0.02	0.03	0.07	0.01	0.04
E-6 Bobures	0.02	0.00	0.02	0.08	0.01	0.03
E-7 San Timoteo	0.02	0.00	0.03	0.07	0.01	0.03
E-8 El Ahorcado	0.00	0.00	0.02	0.06	0.01	0.02
E-9 Puertos de Altigracia	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.02
E-10 Punta Palmas	0.05	0.01	0.03	0.06	0.01	0.03
E-11 Ancón de Iturre	0.02	0.00	0.07	0.06	0.03	0.03

ERM: rango de efecto medio, Ci/ERMi: relación entre la concentración del elemento y la directriz ERM correspondiente (Long et al. 1995, Long y MacDonald 1998), m-ERM-Q: < 0.1 indica una probabilidad de toxicidad sobre la biota de 9 %: baja (Long et al. 1998, Long y MacDonald 1998).

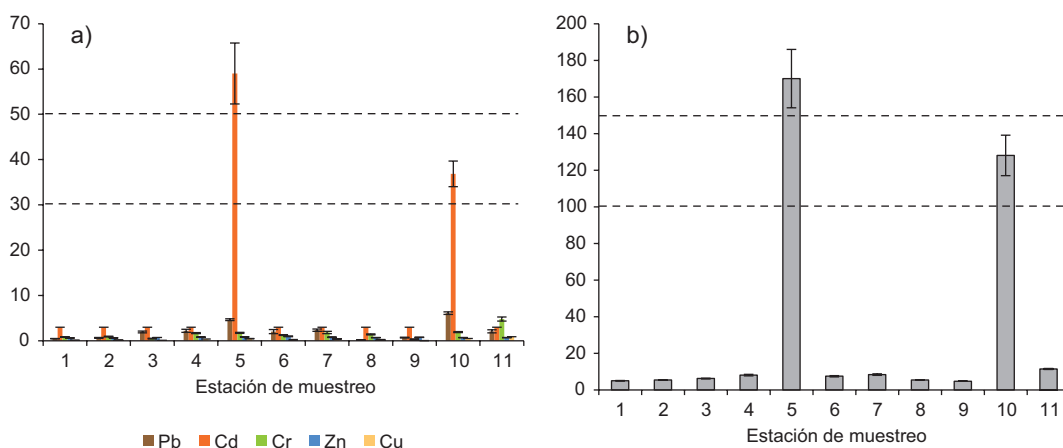


Fig. 5. Evaluación de riesgo ecológico por elementos potencialmente tóxicos en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo (Venezuela). a) Factor de riesgo potencial (FRP), valores de FRP entre 30 y 50 indican riesgo moderado: líneas segmentadas Gan et al. 2000, Stamatis et al. 2019; b) índice de riesgo ecológico potencial (PERI), valores de PERI entre 100 y 150 indican riesgo moderado: líneas segmentadas Gan et al. 2000, Stamatis et al. 2019. Las barras verticales indican la media aritmética \pm desviación estándar para $n = 3$.

150 y 200), señalan riesgos considerables (Gan et al. 2000, Stamatis et al. 2019). Estos eventos están relacionados con fenómenos locales que contribuyen con los aportes de Cd o con la composición mineral y granulométrica del sedimento, como ya ha sido discutido en este trabajo.

Los valores de PERI para los sedimentos costeros del Lago de Maracaibo son relativamente análogos a los del Lago Chaohu, un gran ecosistema eutrófico de agua dulce en el este de China, con un rango de 21.66 a 127.51; para una proporción de $Cu > Pb > Ni > Co > Cr > Zn$ (Wu et al. 2017); mientras que resultan mayores a los del Golfo Kavala, un ambiente semicerrado del Mediterráneo oriental, con 0.62 a 3.58; para los elementos Cu, Pb, Zn, Cr y Ni (Stamatis et al. 2019).

El hecho de que los niveles de Cd en E-5 y E-10 excedan los lineamientos ecotoxicológicos establecidos, puede tener implicaciones ecológicas diversas, debido a que este elemento es un metal no esencial altamente tóxico y bien reconocido por su influencia adversa en los sistemas enzimáticos de las células, provocando estrés oxidativo e induciendo una deficiencia nutricional (Jaishankar et al. 2014, Nordberg et al. 2015). Para estas estaciones fue característico una contaminación de considerable (clase 3) a muy alta (clase 4, GC), deterioro progresivo de la calidad ambiental (PLI), niveles de moderado/fuertemente (clase 3) a fuertemente contaminado (clase 4, Igeo) y riesgos ecológicos de moderados a considerables por la presencia de este

elemento (FRP y PERI). No obstante, de acuerdo con las DCS: TEL, PEL, ERL, ERM y m-ERM-Q, la probabilidad de que estos riesgos ocurran es muy baja o despreciable, considerándose un ambiente propicio para la supervivencia y desarrollo de la vida acuática autóctona.

CONCLUSIONES

El enfoque multidirectrices utilizado en este trabajo permitió explicar de manera integral el riesgo ecológico potencial asociado con la presencia de EPT (Pb, Cd, Cr, Zn y Cu) en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo. Las herramientas de análisis multivariado ayudaron a dilucidar las posibles fuentes de contribución de estos elementos, sugiriendo orígenes naturales para Zn y Cu, antrópicos para Cd y mixtos (natural/antrópico) para Pb y Cr. Los niveles de enriquecimiento antrópico fueron $Cd > Cr > Zn > Pb > Cu$. El alto grado de FE para Cd estaría relacionado con eventos locales o con la composición mineral y granulométrica del sedimento.

Si bien los valores de GC, PLI, Igeo, FRP y PERI evidencian una contaminación de considerable a muy alta y riesgos ecológicos de moderados a considerables por la presencia de Cd en algunas localidades, las directrices de calidad del sedimento indican que la probabilidad de ocurrencia de dichos riesgos es muy baja o despreciable (9 %), considerándose un ambiente propicio para la vida acuática. Los EPT con

mayor potencial de riesgo ecológico son Cd y Zn, mientras que el Cu exhibió las menores posibilidades de causar efectos adversos, pudiéndose presentar efectos antagónicos, sinérgicos y/o acumulativos en estos sedimentos. Asimismo, los índices TEL, PEL, ERL y ERM develan que los niveles de EPT encontrados en sedimentos costeros del Lago de Maracaibo, no están asociados con efectos biológicos adversos sobre las comunidades acuáticas y raramente podrían causar estos efectos.

REFERENCIAS

- Ali H. y Khan E. (2018). Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs - Concepts and implications for wildlife and human health. *Human and Ecological Risk Assessment* 2018, 1-14. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1469398>
- Aprile F.M. y Bouvy M. (2008). Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacurá river basin, northeastern Brazil. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology* 12, 1-8. <https://doi.org/10.14210/bjast.v12n1.p1-8>
- Argota-Pérez G., Argota-Coello H. y Fernández-Heredia Á. (2014). Determinación de Cu, Zn, Pb y Cd por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado en aguas y sedimentos del ecosistema San Juan, Santiago de Cuba. *Revista Cubana de Química XXVI* (2), 85-93.
- Ávila H., Quintero E., Angulo N., Cárdenas C., Araujo M., Morales N. y Prieto M. (2014). Determinación de metales pesados en sedimentos superficiales costeros del Sistema Lago de Maracaibo, Venezuela. *Multiciencias* 14, 16-21.
- Birch G.F. (2020). An assessment of aluminum and iron in normalisation and enrichment procedures for environmental assessment of marine sediment. *Science of the Total Environment* 727, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138123>
- Bonnail E., Sarmiento A.M., Del Valls T.A., Nieto J.M. y Riba I. (2016). Assessment of metal contamination, bioavailability, toxicity and bioaccumulation in extreme metallic environments (Iberian Pyrite Belt) using *Corbicula fluminea*. *Science of the Total Environment* 544, 1031-1044. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.131>
- Bracho G.J., Cuador-Gil J.Q. y Rodríguez-Fernández R.M. (2016). Calidad del agua y sedimento en el Lago de Maracaibo, estado Zulia. *Minería y Geología* 32 (1), 1-7.
- Cáceres A. (2012). La *Creole Petroleum Corporation* en *Venezuela*: la gran fusión petrolera de los años cuarenta. *Debates IESA XVII*, 58-61.
- CCME (2001). Sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Chapter 6. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). EPC-98E. Excerpt from publication No. 1299. Winnipeg, Canadá, 35 pp.
- CGR (2010). Actuación coordinada en el sistema nacional de control fiscal para evaluar los problemas ambientales y el deterioro de las relaciones ecológicas en la cuenca del río más importante de cada entidad federal. Contraloría General de la República (CGR). Informe especial. Caracas, República Bolivariana de Venezuela, 300 pp.
- Colina M. (2001). Determination of nutrients and heavy metal species in samples from Lake Maracaibo. Tesis de Doctorado. Sheffield Hallam University. Sheffield, Inglaterra, 263 pp.
- Colina M., Gardiner P.H.E., Rivas Z. y Troncone F. (2005). Determination of vanadium species in sediment, mussel and fish muscle tissue samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 538, 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.02.044>
- de Bautista S., Bernard M., Romero M., Trocone F., Segovia, A. y Paredes J. (1999). Environmental impact of mercury discharges in the navigation channel, Lake of Maracaibo. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia* 22, 42-50.
- de Souza-Machado A.A., Spencer K., Kloas W., Toffolon M. y Zarfl C. (2016). Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Science of the Total Environment* 541, 268-281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.045>
- Deng J., Wang Y., Liu X., Hu W., Zhu J. y Zhu L. (2016). Spatial distribution and risk assessment of heavy metals and As pollution in the sediments of a shallow lake. *Environmental Monitoring and Assessment* 188, 296. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5301-8>
- Flores J. (2008). Influencia del aumento del nivel medio del mar sobre el Sistema Lago de Maracaibo. Tesis de Doctorado. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela, 212 pp.
- Frascareli D., Cardoso-Silva S., de Oliveira Soares-Silva Mizaél J., Henrique Rosa A., Martins Pompêo M.L., López-Doval J.C. y Moschini-Carlos V. (2018). Spatial distribution, bioavailability, and toxicity of metals in surface sediments of tropical reservoirs, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 190, 199. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6515-8>

- Fuentes-Hernández M., Sanguinetti-Gamboa O. y Rojas De Astudillo L. (2019). Evaluación del riesgo ambiental de metales pesados en los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 35, 101-114. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.01.07>
- Gan J.L., Jia X.P., Lin Q., Li C.H., Wang Z.H., Zhou G.J., Wang X.P., Cai W.G. y Lu X.Y. (2000). A primary study on ecological risk caused by the heavy metals in coastal sediments. *Journal of Fisheries of China* 24, 533-538.
- Ghadimi F. (2014). Assessment of the sources of chemical elements in sediment from Arak Mighan lake. *International Journal of Sediment Research* 29, 159-170. [https://doi.org/10.1016/S1001-6279\(14\)60032-9](https://doi.org/10.1016/S1001-6279(14)60032-9)
- Hakanson L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach. *Water Research* 14, 975-1001.
- Helsel D.R. (2012). *Statistics for censored environmental data using Minitab® and R*. 2ª ed. John Wiley and Sons Inc., Hoboken, EUA, 324 pp. <https://doi.org/10.1002/9781118162729>
- Huang P., Li T., Li A., Yu X. y Hu N.J. (2014). Distribution, enrichment and sources of heavy metals in surface sediments of the north Yellow Sea. *Continental Shelf Research* 73, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.11.014>
- Iqbal J. y Shah M.H. (2014). Occurrence, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in surface sediments from Khanpur Lake, Pakistan. *Journal of Analytical Science and Technology* 5, 28-40.
- Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B. y Beeregowda K. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology* 7 (2), 60-72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- Kamau J.N. (2002). Heavy metal distribution and enrichment at Port-Reitz creek, Mombasa. *Western Indian Ocean Journal of Marine Science* 1, 65-70.
- Kennish M. (2002). Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental Conservation* 29, 78-107. <https://doi.org/10.1017/S0376892902000061>
- Lasso C.A., Lasso-Alcalá O.M. y Rodríguez J.C. (2011). Peces de las planicies inundables del río Palmar, cuenca del Lago de Maracaibo, Venezuela. *Anartia* 23, 45-70.
- Liu Y., Yu H., Sun Y. y Chen, J. (2017). Novel assessment method of heavy metal pollution in surface water: A case study of Yangping river in Lingbao city, China. *Environmental Engineering Research* 22, 31-39. <https://doi.org/10.4491/eer.2016.015>
- Long E.R., Field L.J. y MacDonald D.D. (1998). Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 714-727.
- Long E.R., Ingersoll C.G. y MacDonald D.D. (2006). Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. *Environmental Science and Technology* 40, 1726-1736. <https://doi.org/10.1021/es058012d>
- Long E.R. y MacDonald D.D. (1998). Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment* 4, 1019-1039.
- Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L. y Calder F.D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19, 81-97.
- MacDonald D.D., Ingersoll C.G. y Berger T.A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39, 20-31. <https://doi.org/10.1007/sOM440010075>
- Marín J., Polo C., Behling E., Colina G., Rincón N. y Carrasquero S. (2014). Distribución espacial de Cd y Pb en *Polymesosa solida* y sedimentos costeros del Lago de Maracaibo. *Multiciencias* 14, 7-15.
- Marín-Leal J., Carrasquero-Ferrer S., Pire-Sierra M. y Behling de Calmón E. (2017). Dynamic of priority pollutants and wastewater adequacy in the Lake Maracaibo basin (Venezuela), Chapter 29. En: *Ecotoxicology in Latin America* (C. Araújo y C. Shinn, Eds.). Nova Science Publishers, Nueva York, EUA, pp. 457-479.
- Müller G. (1981). Die Schwermetallbelastung der Sediment des Neckars und Seiner Nebenflüsse: Eine Bestandsaufnahme. *Chemiker Zeitung* 105, 157-164.
- Müller G. (1979). Heavy metals in the sediment of Rhine-Changes seity. *Umschau in Wissenschaft und Technik* 79, 778-783.
- Newman B.K. y Watling R.J. (2007). Definition of baseline metal concentrations for assessing metal enrichment of sediment from the south-eastern Cape coastline of South Africa. *Water SA* 33, 675-692.
- Nordberg G., Fowler B. y Nordberg M. (2015). *Handbook on the toxicology of metals*. 4ª ed, Academic Press, Cambridge, Inglaterra, 542 pp.
- Parra-Pardi G. (1979). Estudio integral sobre la contaminación del Lago de Maracaibo y sus afluentes. Parte II: Evaluación del proceso de eutroficación. Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables, Caracas, República Bolivariana de Venezuela, 322 pp.
- Polo C. (2012). Distribución espacial de Cd y Pb en *Polymesoda solida* y sedimentos costeros del Lago de Maracaibo. Tesis de Maestría. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela, 136 pp.
- Remeikaitė-Nikienė N., Garnaga-Budrė G., Lujanienė G., Jokšas K., Stankevičius A., Malejevas V. y Barisevičiūtė R. (2018). Distribution of metals

- and extent of contamination in sediments from the south-eastern Baltic Sea (Lithuanian zone). *Oceanologia* 60, 193-206. <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2017.11.001>
- Rivas Z., Márquez R., Troncone F., Sánchez J., Colina M. y Hernández P. (2005). Contribución de principales ríos tributarios a la contaminación y eutrofización del Lago de Maracaibo. *Ciencia* 13, 68-77.
- Rodríguez G. (2000). El Sistema de Maracaibo, biología y ambiente. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, República Bolivariana de Venezuela, 279 pp.
- Salazar-Lugo R. (2009). Estado de conocimiento de las concentraciones de cadmio, mercurio y plomo en organismos acuáticos de Venezuela. *Redvet* 10 (11), 1-16.
- Schiff K.C. y Weisberg S.B. (1999). Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research* 48, 161-176.
- Sharifinia M., Taherizadeh M., Namin J.I. y Kamrani E. (2018). Ecological risk assessment of trace metals in the surface sediments of the Persian Gulf and Gulf of Oman: Evidence from subtropical estuaries of the Iranian coastal waters. *Chemosphere* 191, 485-493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.077>
- Shen F., Mao L., Sun R., Du J., Tan Z. y Ding M. (2019). Contamination evaluation and source identification of heavy metals in the sediments from the Lishui river watershed, southern China. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 16, 336-350. <https://doi.org/10.3390/ijerph16030336>
- Soto M. (1998). Estudio de la dinámica sucesional de las diferentes comunidades vegetales afectadas por la explotación carbonífera del Guasare. Instituto para la Conservación del Lago de Maracaibo (ICLAM). Reporte técnico. Maracaibo, República Bolivariana de Venezuela, 110 pp.
- Stamatis N., Kamidis N., Pigada P., Sylaios G. y Koutrakis E. (2019). Quality indicators and possible ecological risks of heavy metals in the sediments of three semi-closed east Mediterranean gulfs. *Toxics* 7, 30-46. <https://doi.org/10.3390/toxics7020030>
- Sundby B., Goebil C., Silverberg, N. y Mucci A. (1992). The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnology and Oceanography* 37, 1129-1145. <https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.6.1129>
- Tomlinson D.C., Wilson J.G., Harris C.R. y Jeffrey D.W. (1980). Problems in assessment of heavy metals in the estuaries and the formation of pollution index. *Helgoland Marine Research* 33, 566-575.
- Turekian K. y Wedepohl K. (1961). Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin* 72, 175-192.
- Turner A. y Millward G.E. (2000). Particle dynamics and trace metal reactivity in estuarine plumes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 50, 761-774. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0589>
- Usero J., González-Regalado E. y Gracia I. (1996). Trace metals in bivalve mollusks *Chamelea gallina* from the Atlantic coast of southern Spain. *Marine Pollution Bulletin* 32, 305-310. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(97\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(97)00030-5)
- Varol M. (2011). Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris river (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials* 195, 355-364. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.051>
- Wang Y., Yang Z., Shen Z., Tang Z., Niu J. y Gao F. (2011). Assessment of heavy metals in sediments from a typical catchment of the Yangtze River, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 172, 407-417. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1343-5>
- Wang Z., Zhou J., Zhang C., Qu L., Mei K., Dahlgren R., Zhang M. y Xia F. (2019). A comprehensive risk assessment of metals in riverine surface sediments across the rural-urban interface of a rapidly developing watershed. *Environmental Pollution* 245, 1022-1030. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.078>
- Wu L., Liu G., Zhou C., Liu R., Xi S., Da C. y Liu F. (2017). Spatial distributions, fractionation characteristics, and ecological risk assessment of trace elements in sediments of Chaohu lake, a large eutrophic freshwater lake in eastern China. *Environmental Science and Pollution Research* 2017, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0462-8>
- Zhao Q., Xu Q. y Yang K. (2005). Application of potential ecological risk index in soil pollution of typical polluting industries. *Journal of East China Normal University (Natural Science)* 1, 110-115.
- Zuluaga-Rodríguez J., Gallego-Ríos S.E. y Ramírez-Botero C.M. (2015). Content of Hg, Cd, Pb and As in fish species: a review. *Revista de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias* 22 (2), 148-159.