

EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA Y DISTRIBUCIÓN DE ARSÉNICO Y CADMIO EN EL
RÍO OCOA, MUNICIPIO DE VILLAVICENCIO, META



PAULA ANDREA MORALES ROBAYO
ROSA ANGÉLICA ROJAS AVIRAMA

UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL
VILLAVICENCIO

2018

EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA Y DISTRIBUCIÓN DE ARSÉNICO Y CADMIO EN EL
RÍO OCOA, MUNICIPIO DE VILLAVICENCIO, META

PAULA ANDREA MORALES ROBAYO
ROSA ANGÉLICA ROJAS AVIRAMA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Ingeniera Ambiental.

Asesor:

Ing. YESICA NATALIA MOSQUERA BELTRÁN
Ingeniería Química
Magister en Hidrosistemas

UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL
VILLAVICENCIO

2018

Autoridades Académicas

P. JUAN UBALDO LÓPEZ SALAMANCA, O. P.

Rector General

P. MAURICIO ANTONIO CORTÉS GALLEGO

Vicerrector Académico General

P. JOSÉ ARTURO RESTREPO RESTREPO, O. P.

Rector Sede Villavicencio

P. FERNANDO CAJICÁ GAMBO, O.P.

Vicerrector Académico Sede Villavicencio

JULIETH ANDREA SIERRA TOBÓN

Secretaria de División Sede Villavicencio

YÉSICA NATALIA MOSQUERA BELTRÁN

Decana Facultad de Ingeniería Ambiental

Nota De Aceptación

YÉSICA NATALIA MOSQUERA BELTRÁN

Decana de la Facultad de Ingeniería Ambiental

YÉSICA NATALIA MOSQUERA BELTRÁN

Director trabajo de grado

CARLOS ANDRÉS PEÑA GUZMÁN

Jurado

VERONICA DUQUE PARDO

Jurado

Villavicencio, 30 de julio de 2018

Dedicatoria

A mi familia, especialmente a mi madre y abuela,
por cuyos esfuerzos estoy aquí.
A mi compañero de vida, por su constante apoyo, cariño y comprensión,
y finalmente a mi hijo, por ser fuente de motivación para ser mejor.

Espero que sea motivo de orgullo para él.

Paula Andrea Morales Robayo

A mis padres, hermanos, tíos y sobrinos por ser
el motor de mi vida, por su amor, entrega y
apoyo incondicional.

Rosa Angélica Rojas Avirama

Agradecimientos

A Dios por guiar cada paso de nuestras vidas y ser parte fundamental de nuestro crecimiento personal.

A nuestra alma mater la Universidad Santo Tomas por formarnos como ingenieras ambientales y por el apoyo económico y logístico en el desarrollo del trabajo de grado.

Al cuerpo docente de la Facultad de Ingeniería ambiental sede Villavicencio por estar al pendiente de nuestra formación y atender a nuestras consultas.

Al Doctor Edgar González y su equipo de trabajo de Grado por su orientación, apoyo e interés en nuestro proyecto, así como por estar prestos a brindarnos su ayuda.

Agradecemos infinitamente a nuestra directora de grado, Decana de la facultad e Ingeniera Natalia Mosquera Beltrán por su apoyo, orientación, compañía y confianza, por ser un ejemplo de ser humano y profesional a seguir, y por siempre tener una palabra de aliento en los momentos difíciles.

Por último, pero ni menos importante a nuestras familias, que son la luz de nuestras vidas, y a nuestros seres queridos y amigos por darnos todo su amor y apoyo a lo largo de nuestro pregrado.

Paula Andrea Morales y Rosa Angélica Rojas

Contenido

	Pág.
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO I. PRELIMINARES	5
Planteamiento del Problema.....	5
Objetivos	8
Objetivo General	8
Objetivos Específicos.....	8
Justificación.....	9
Alcance.....	11
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	12
CAPÍTULO III. MARCO REFERENCIAL	18
Arsénico	19
Cadmio	19
Variables Ambientales	20
Relación de Variables Ambientales sobre la Concentración de Metales	23
Técnicas Analíticas para la Determinación de Metales	24
Marco Legal	25
CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA	28
Fases Metodológicas.	30
<i>Fase 1. Revisión bibliográfica y reconocimiento en campo de las actividades antrópicas y vertimientos.</i>	30
<i>Fase 2. Muestreo y valoración de las condiciones de calidad de agua.</i>	31
<i>Fase 3. Análisis de resultados.</i>	36
<i>Fase 4. Valoración espacial de las concentraciones de metales pesados en los tramos de estudio y elaboración del documento final para establecer las recomendaciones dirigidas a la corporación ambiental.</i>	37
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	38

Estaciones de muestreo.	38
<i>Periodo de precipitación alta [≥ 400 mm]</i>	40
<i>Periodo de precipitación baja [≤ 100 mm]</i>	41
<i>Contraste de la concentración de As y Cd con la normatividad nacional e internacional</i>	43
Arsénico (As).....	43
Cadmio (Cd).....	50
<i>Relaciones estadísticas entre la concentración de As y Cd y las variables ambientales</i>	53
<i>Análisis espacial de la concentración de arsénico y cadmio en el área de estudio</i>	62
DISCUSIÓN	70
CONCLUSIONES	73
RECOMENDACIONES.....	75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

Lista de Tablas

	Pág.
<i>Tabla 1.</i> Normatividad Nacional.....	26
<i>Tabla 2.</i> Valores de referencia de la guía para la calidad del agua potable de la OMS.....	27
<i>Tabla 3.</i> Valores de referencia de la EPA.....	27
<i>Tabla 4.</i> Estaciones de muestreo del Río Ocoa.....	30
<i>Tabla 5.</i> Clasificación de las variables ambientales y contaminantes	31
<i>Tabla 6.</i> Totalización de variables ambientales y metales pesados	33
<i>Tabla 7.</i> Resultados de variables ambientales en el Río Ocoa para el periodo de precipitación alta	39
<i>Tabla 8.</i> Resultados de variables ambientales en el Río Ocoa para el periodo de precipitación baja.....	42
<i>Tabla 9.</i> Contraste de la concentración de Arsénico en época de alta precipitación con la normatividad Colombiana.....	44
<i>Tabla 10.</i> Contraste de la concentración de Arsénico en época de baja precipitación con la normatividad Colombiana.....	45
<i>Tabla 11.</i> Contraste de la concentración de Arsénico con la normatividad Internacional.....	48
<i>Tabla 12.</i> Contraste de la concentración de Cadmio en época de alta precipitación con la normatividad Colombiana.....	50
<i>Tabla 13.</i> Contraste de la concentración de Cadmio en época de alta precipitación con la normatividad internacional.	52
<i>Tabla 14.</i> Coeficiente de correlación lineal Pearson para los resultados de arsénico.....	55
<i>Tabla 15.</i> Coeficiente de correlación no lineal Spearman para los resultados de arsénico	57
<i>Tabla 16.</i> Coeficiente de correlación lineal Pearson para los resultados de cadmio	58
<i>Tabla 17.</i> Prueba t-Student para muestras relacionadas para As	60

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Diagrama Metodológico	28
<i>Figura 2.</i> Distribución de los puntos de muestreo.....	32
<i>Figura 3.</i> Recipiente de muestreo y verificación de pH en el proceso de acidulación.....	34
<i>Figura 4.</i> Confluencia del caño Maizaro al río Ocoa.	38
<i>Figura 5.</i> Imagen satelital de las estaciones 4 y 7.	39
<i>Figura 6.</i> Imagen satelital de la estación 8.	39
<i>Figura 7.</i> Distribución espacial de arsénico en periodo de alta precipitación.	64
<i>Figura 8.</i> Distribución espacial de arsénico en periodo de baja precipitación.	65
<i>Figura 9.</i> Distribución espacial de cadmio en periodo de alta precipitación.....	67
<i>Figura 10.</i> Distribución espacial de cadmio en periodo de baja precipitación.....	68

Tabla de Apéndices

<i>Apéndice A.</i> Localización de la zona de estudio.....	86
<i>Apéndice B.</i> Distribución de arsénico en periodo de precipitación alta	87
<i>Apéndice C.</i> Distribución de arsénico en periodo de precipitación baja	88
<i>Apéndice D.</i> Distribución de cadmio en periodo de precipitación alta.....	89
<i>Apéndice E.</i> Distribución de cadmio en periodo de precipitación baja.....	90

Resumen

La contaminación por metales pesados en el recurso hídrico se ha convertido en una de las más importantes, debido a los impactos negativos que representa en los ecosistemas naturales y en la salud pública. Desde esta problemática, esta investigación evaluó la presencia y distribución de arsénico (As) y cadmio (Cd) en una de las cuencas más importantes de Villavicencio, el río Ocoa, en el tramo comprendido entre la desembocadura del caño Maizaro y el puente Murujuy. Así mismo, el estudio evaluó la relación estadística entre las concentraciones del metal y metaloide en estudio, con las variables ambientales y morfométricas - ancho superficial del cuerpo de agua, caudal, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, pH, porcentaje de saturación de oxígeno y temperatura del agua-, durante temporadas de alta y baja precipitación, a través de 32 muestras determinadas en 8 estaciones de muestreo.

La técnica analítica para la determinación de la concentración de As y Cd fue la espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros para As y por llama aire-acetileno para Cd. El análisis estadístico, se realizó a través de los Coeficientes de Correlación Pearson y Spearman, y por medio del análisis de comparación de medias con la prueba *t-Student* para muestras relacionadas, esta última para identificar variaciones entre los resultados de la concentración de As y Cd en las temporadas de precipitación.

Las concentraciones de arsénico más altas se presentaron durante la temporada de baja precipitación, las cuales exceden significativamente los límites recomendados por la normatividad colombiana, la OMS y la EPA y pueden estar mediadas por fuentes de origen natural debido a la presencia de rocas sedimentarias, por la geografía de la zona y la química del metaloide. Para el caso del cadmio, los registros más altos se presentaron durante la temporada de alta precipitación, detectando reportes que se encuentran sobre los límites establecidos por el Decreto 475 de 1998; identificando que la presencia de este metal en el cuerpo de agua puede obedecer a la descarga de aguas residuales domésticas e industriales, a la resuspensión del metal por efecto de la turbulencia producto del aumento del caudal del río durante esta temporada y la influencia del hierro en los procesos de adsorción y precipitación del cadmio.

Como resultado del análisis estadístico fue posible observar correlaciones significativas, entre las concentraciones de arsénico y el oxígeno disuelto, porcentaje de saturación de oxígeno, temperatura y pH; y correlaciones significativas entre los reportes de cadmio y las variables conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y porcentaje de saturación de oxígeno. A su vez fue posible identificar que las concentraciones de arsénico varían de acuerdo a la temporada de precipitación.

Finalmente se generaron los mapas de distribución espacial de las concentraciones de As y Cd en el tramo de estudio, y la localización de vertimientos domésticos e industriales que representan influencia sobre la presencia del metal y el metaloide.

Palabras Clave: Metales pesados, metaloide, vertimientos, contaminación del agua.

Introducción

En la actualidad, los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de todo flujo de agua debido a su toxicidad y comportamiento bioacumulativo (Babativa & Caicedo, 2018; Buenfil & Flores, 2007). La contaminación por metales pesados es una de las formas más peligrosas de contaminación del medio ambiente, ya que contrario a la mayoría de los contaminantes orgánicos, estos elementos no son biodegradables química o biológicamente (Campos, 1990).

La contaminación del agua por metales pesados es una problemática nacional e internacional que afecta drásticamente la salud pública, debido a la capacidad de biomagnificación en la cadena trófica, y a los ecosistemas naturales acuáticos y terrestres que por vía natural o antrópica se expongan a mediano o largo plazo a concentraciones iguales o superiores a los límites recomendados.

Específicamente, en Colombia algunos de los estudios realizados reportan la presencia de metales pesados y metaloides tales como mercurio (Hg), arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd) níquel (Ni) y cromo (Cr) en agua, sedimentos, peces, plantas, suelo y humanos (Babativa & Caicedo, 2018; Marrugo, Lans, & Benítez, 2007; Marrugo, Verbel, Ceballos, & Benitez, 2008; Mosquera, 2013; Olivero, Johnson, Mendoza, Paz, & Olivero, 2008). Esta contaminación proviene principalmente por origen antrópico, cuya principal vía de acceso al organismo humano es por el consumo de agua contaminada y alimentos que han sido regados con aguas afectadas por metales pesados, lo cual puede llegar a desencadenar afecciones que van desde daños en órganos vitales hasta desarrollos cancerígenos (Babativa & Caicedo, 2018; Reyes, Vergara, Torres, Díaz, & González, 2016).

Teniendo en cuenta que en Colombia y especialmente en la Orinoquía aún no son suficientes los estudios realizados sobre contaminación por metales pesados, se reconoce la necesidad de realizar mediciones sistemáticas y continuas bajo estándares de calidad, que permitan construir los mapas de contaminación, necesarios para trazar las estrategias de mitigación y remediación (Reyes et al., 2016), debido a que, la importancia del estudio de

metales pesados se fundamenta en la elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos (Buenfil & Flores, 2007).

En este sentido, la presente investigación se desarrolló con el fin de disminuir la brecha de conocimiento e información entorno a la presencia y distribución de arsénico y cadmio en el río Ocoa, el cual es uno de los cuerpos hídricos más importantes de la ciudad de Villavicencio y el Departamento del Meta, y a su vez es fuente receptora de vertimientos domésticos e industriales provenientes del casco urbano y los asentamientos rurales cercanos (CORMACARENA, 2006; E.A.A.V., 2009). De modo que sea posible contribuir al reconocimiento de una problemática real enmarcada en foros de cooperación internacional (CANCILLERÍA, 2016) y a su vez generar una línea base para la elaboración de nuevos documentos técnicos, académicos y científicos que permitan abordar la contaminación por metales pesados y su relación con el aporte antrópico y del paisaje.

CAPÍTULO I. Preliminares

Planteamiento del Problema

La contaminación por metaloides y metales pesados tales como arsénico y cadmio (As y Cd) es una de las más peligrosas para los ecosistemas acuáticos, debido a que constituyen elementos que presentan una gran estabilidad química frente a los procesos de biodegradación (Mancera & Álvarez Ricardo, 2006). La presencia de estos elementos traza en las principales matrices ambientales se ha relacionado a nivel global con casos que registran afecciones en órganos, (Reyes et al., 2016), ya que tienden a bioacumularse y biomagnificarse en los organismos, afectando drásticamente la salud pública y la seguridad alimentaria (Reyes et al., 2016), principalmente por las alteraciones metabólicas y neuronales que generan (Argumedo, Carlos Doria; Vilorio, 2015).

En Colombia, la contaminación por metales pesados se ha convertido en una problemática de gran importancia que ha motivado investigaciones enfocadas a la cuantificación y estimación de su presencia en la región Caribe, Andina y Pacífica en las diferentes matrices medioambientales (Calao & Marrugo, 2013; Marrugo et al., 2007; Méndez et al., 2009; Olivero et al., 2008; Reyes et al., 2016), en las que se han reportado valores que superan los límites establecidos por la ATSDR¹ entre un 37.9% y 87.5% para Cd en sangre y por tanto, tendrían efectos de tipo renal, metabólico y óseo, entre otros, sobre la población, así como severos desequilibrios en los procesos de nutrición en plantas y especies acuáticas (Reyes et al., 2016). A pesar de esta clara necesidad de diagnóstico nacional, base para posteriormente proponer estrategias de remediación, aún son escasos los estudios realizados en Colombia, situación particularmente acentuada en el Departamento del Meta, principalmente sobre sus fuentes hídricas.

¹ Por sus siglas en inglés - Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades, el cual maneja como valor de referencia 3 µg/L para cadmio.

Una de las más recientes investigaciones en el Departamento se desarrolló en el río Meta, considerado de gran importancia para la región ya que abastece e interconecta diferentes cabeceras municipales, y en el cual se registró en peces concentraciones de mercurio provenientes de vertimientos derivados posiblemente de la minería aurífera y agricultura, y concentraciones de plomo por efecto de la explotación de hidrocarburos, pesticidas, baterías y pinturas (Fernando Trujillo, 2015).

Este primer panorama acrecenta la necesidad de realizar mediciones sistemáticas sobre esta cuenca y sus afluentes, principalmente aquellos con alta intervención antrópica que puedan desencadenar algún tipo de contaminación en términos de metales pesados. Tal es el caso del río Ocoa, que nace en la Cordillera Oriental, hace parte de la vertiente del Orinoco (Mejía Cáceres, 2015), y a su vez, confluye al río Guatiquía luego de recorrer aproximadamente 70 kilómetros (CORMACARENA, 2006), su importancia radica en que cruza el casco urbano de la ciudad de Villavicencio y presta el servicio de recepción de vertimientos de tipo doméstico e industrial, este último como resultado de las actividades de extracción de hidrocarburos y estaciones de bombeo para poliductos y gasoductos (CORMACARENA, 2011a). Recientemente sobre este cauce se registraron concentraciones máximas de cromo, níquel y plomo de 63 µg/L, 19 µg/L y 49 µg/L, respectivamente, que superaron los límites establecidos por la normatividad colombiana², que si bien no corresponden a los metales en estudio, si reflejan la presencia de este tipo contaminación como consecuencia de la intervención antrópica (Babativa & Caicedo, 2018).

Las intervenciones antrópicas de tipo doméstico e industrial sobre el Río Ocoa son determinantes en el detrimento de la calidad de esta fuente hídrica, ejemplo de ello son los campos de explotación, los cuales a través de monitoreos han reportado concentraciones de arsénico entre 3,38- 5,04 µg/L en el 2013, 0,970 µg/L en el 2014 y 0,00048 µg/L en el 2015 y de cadmio valores de 0,34 µg/L en 2013 y 0,704 µg/L en 2014 (ECOPETROL, 2015; Mejía Cáceres, 2015). No obstante, la presencia y distribución de metales pesados en el agua no sólo se asocia a estas actividades antrópicas, sino también, al comportamiento de variables ambientales y morfométricas como ancho del cauce, caudal, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y pH,

² Decreto 1594 de 1984, Art. 45 Criterio de calidad admisible para la destinación del recurso para preservación de fauna y flora. 10 µg/L para cromo, níquel y plomo.

que influyen sobre procesos de sedimentación, remoción, dispersión, precipitación, entre otros (Lenntech, 2017b).

En este sentido, es necesario el desarrollo de investigaciones que permitan disminuir la brecha de desconocimiento sobre la relación entre las variables ambientales y la presencia y distribución de metales pesados, para que posteriormente, sea posible establecer estrategias de control y remediación que permitan disminuir la concentración de estos metales tóxicos que pueden representar problemas de salud pública (Reyes et al., 2016).

De modo que la presente investigación se desarrolla con la finalidad de responder a la formulación: ¿Cómo se relacionan la concentración y distribución de arsénico y cadmio (As y Cd), en el Río Ocoa con las variables ambientales fisicoquímicas y morfométricas en un tramo de 25 km –sobre ocho estaciones de muestreo-, ubicado entre la desembocadura del caño Maizaro y el puente Murujuy?

Objetivos

Objetivo General

Evaluar la concentración y distribución de arsénico y cadmio en un tramo comprendido entre la desembocadura del caño Maizaro y el puente Murujuy, como insumo para las corporaciones ambientales en la implementación de medidas de control, prevención y mitigación de la contaminación por estas sustancias tóxicas.

Objetivos Específicos

- Determinar la concentración de arsénico (As) y cadmio (Cd) en el tramo de estudio y evaluar las condiciones de la calidad del agua frente a la normatividad nacional e internacional.
- Evaluar las relaciones estadísticas entre la concentración de los metales pesados y las variables ambientales: ancho superficial del cuerpo de agua, caudal, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, pH y temperatura del agua, en el tramo de estudio.
- Analizar espacialmente la relación entre la concentración de los metales pesados en estudio y las fuentes de contaminación, a lo largo del tramo.
- Establecer recomendaciones dirigidas a entidades ambientales de acuerdo con los resultados obtenidos sobre presencia y distribución del arsénico y cadmio en el tramo de estudio del río Ocoa para la implementación de medidas de control, prevención y mitigación.

Justificación

La Organización Mundial de la Salud (OMS) afirma que *“La calidad del agua potable es una cuestión que preocupa en países de todo el mundo, en desarrollo y desarrollados, por su repercusión en la salud de la población”*, ya que un porcentaje de las enfermedades relacionadas con el agua, se atribuyen al mal manejo y desarrollo de actividades sobre las fuentes hídricas (Organización Mundial de la Salud, 2016), que pueden conllevar a problemas de contaminación.

Más aún cuando la contaminación de las aguas por causas antrópicas es el resultado de los sistemas de producción/consumo y la tecnología usada por el ser humano, ya que el crecimiento económico y la industrialización ocasionan mayor uso del agua y un incremento en la generación de residuos y vertimientos, que en conjunto, propician las condiciones de alteración de la calidad del recurso hídrico y por tanto, limitan su disponibilidad y posibilidad de uso (Orlando Ojeda & Arias Uribe, 2000).

Una de las formas más peligrosas de contaminación del recurso hídrico, es la presencia de elementos traza como metales y metaloides –incluso en bajas concentraciones- debido a la toxicidad de estas sustancias, a su facilidad de bioacumulación en peces y el ascenso en los niveles de la cadena trófica (Reyes et al., 2016). Tal es el caso del cadmio, que una vez absorbido es transportado por la sangre a distintos tejidos y órganos, entre los que se destacan riñones e hígado, también puede verse alterado el metabolismo del calcio y la resorción ósea, lo que favorece situaciones de fracturas, dolor en las articulaciones y formación de cálculos renales (Sánchez Barrón, 2016).

Por su parte, los compuestos del arsénico, son altamente tóxicos para el organismo humano y a esto se suma que, el valor de referencia establecido por la OMS (10 µg/L), se designa como *“provisional debido a la existencia de incertidumbre científica”* (Organización Mundial de la Salud, 2006), por tanto en dosis bajas genera síntomas inmediatos de intoxicación, así mismo su ingesta a través del consumo de agua desencadena enfermedades pulmonares, infartos, arritmias cardíacas, anemia, cirrosis, daño mitocondrial, fallas renales, cáncer en diferentes órganos (hígado, pulmón y riñón) y a nivel de gestación, mortalidad fetal y

malformaciones (Lillo, 2007). Los efectos adversos asociados a la presencia de arsénico y cadmio, dejan en evidencia la necesidad de carácter nacional del desarrollo de investigaciones encaminadas a la evaluación de la presencia y distribución de este tipo de sustancias tóxicas, que han sido identificadas en cuerpos hídricos de diferentes regiones del país.

Particularmente, en el departamento del Meta, los ríos que surten la región, han sido notablemente alterados por el desarrollo de actividades agrícolas e industriales, que los usan como receptores de vertimientos (CORMACARENA, 2011e). Tal es el caso del Río Ocoa, que recorre el casco urbano del municipio de Villavicencio, y en el cual se registran 14 vertimientos ilegales que influyen en la alteración de sus propiedades fisicoquímicas, de acuerdo a lo reportado por el índice ICACOSU³ al reportar una clasificación entre aceptable y regular, es decir, requiere de procesos de potabilización y no es recomendable realizar actividades recreativas de contacto directo con el agua, entre otras (CORMACARENA, 2010), y a su vez, la contaminación por metales pesados cuyas concentraciones se han detectado entre 0,00048- 5,04 µg/L para arsénico y 0,704- 0,34 µg/L para cadmio (ECOPETROL, 2015; Mejía, 2014), lo cual representa un riesgo para la población que realiza la captación del recurso.

Por tanto, es necesario realizar mediciones sistemáticas que permitan el reconocimiento del estado de la contaminación por metales pesados en este río, que no sólo depende de la presencia de vertimientos sino de las condiciones del cauce, de las características fisicoquímicas del agua y en general de las variables que afectan los ciclos hidrobiogeoquímicos.

De tal manera que, el presente estudio se enmarca en una problemática real, abordada desde el Foro de Cooperación Internacional -FOCALAE- (CANCILLERÍA, 2016), en los que confluyen sectores gubernamentales y academia para generar orientaciones que permitan hacer frente a la presencia de metales pesados en Colombia. Conocer el estado de la contaminación de fuentes hídricas de elevada importancia, como el río Ocoa y sus posibles causales, permitirán realizar recomendaciones a las corporaciones ambientales, de modo que sea posible tomar acciones encaminadas a mejorar las condiciones de salud pública de los habitantes de las veredas circundantes a la zona de estudio.

³ Índice de Calidad del Agua para Corrientes Superficiales, indicador formulado por el IDEAM que permite de manera cuantitativa y cualitativa el diagnóstico de la calidad de los recursos hídricos.

Alcance

La evaluación de la concentración y distribución de los metales arsénico y cadmio se llevó a cabo en el área rural del río Ocoa, específicamente en un tramo de 25 km comprendido desde la desembocadura de caño Maizaro hasta el puente Murujuy, jurisdicción del municipio de Villavicencio – Meta, cuyos registros de caudal oscilan entre 1,578 m³/s hasta 27,594 m³/s, presentando los volúmenes más bajos de diciembre a abril y los más altos de mayo a noviembre (CORMACARENA, 2011b).

La zona de estudio fue seleccionada por la influencia de vertimientos de la industria petrolera, producto de actividades de explotación de crudo y actividades de bombeo para los poliductos y gasoductos, y vertimientos urbanos producto del paso del río por la cabecera municipal de Villavicencio y de asentamientos poblacionales cercanos al cuerpo hídrico en las veredas Caños Negros, San Juan Bosco, El Guamo, Peralonso e Indostán, las cuales también hacen uso del recurso para actividades agrícolas, pecuarias y de captación (CORMACARENA, 2011a).

La evaluación se realizó a través de cuatro muestreos, dos de estos durante la temporada de alta precipitación, igual o superior a 400 mm, la cual se presenta durante los meses de abril a noviembre, y los dos restantes en temporada de baja, precipitación inferior a 100 mm, predominante entre los meses de diciembre a marzo, de acuerdo a lo reportado por el IDEAM⁴ para la ciudad de Villavicencio, y a los datos históricos de las estaciones meteorológicas Pompeya y Pte. El amor. El tiempo de ejecución del proyecto fue de seis meses (septiembre-febrero).

⁴ Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales

CAPÍTULO II. Antecedentes

La contaminación por metales y metaloides en cuerpos hídricos tanto superficiales como subterráneos es una problemática abordada a nivel mundial (Martín et al., 2016) y en efecto, se han realizado diferentes estudios en torno a la identificación de la concentración de estas sustancias (Delgado-rodríguez, 2012; Mohiuddin, Ogawa, Zakir, Otomo, & Shikazono, 2011).

Tal es el caso de Japón, que sufre esta problemática en aguas procedentes de actividades de mineras. En Firefly, población de la isla Shikoku, se investigó la distribución de metales pesados (arsénico, cadmio, plomo, mercurio, cobre y zinc) en aguas, producto de la exploración de una mina de cobre abandonada, de la cual se pudo concluir que, las mayores concentraciones eran de Cobre y Zinc. No obstante, no se encontraban en agua, sino en sedimentos del río debido a la precipitación de estos contaminantes por efecto de las variaciones del pH (Martín et al., 2016). Este referente respalda la relación que tiene este parámetro químico sobre la distribución de metales pesados, que al presentar a una variación drástica, genera la sedimentación de algunos metales y por tanto, su cambio de fase acuosa a sólida.

Por otro lado, el río Malwathu Oya, de gran importancia para Sri Lanka- Asia, se registró contaminación por arsénico y cadmio, como resultado del uso desmedido de agroquímicos en cultivos de arroz situados en las laderas de la cuenca, de los cuales se reportaron en agua, rangos entre 1- 48 µg/L para arsénico y 1- 134 µg/L para cadmio, superando drásticamente los valores recomendados por la OMS (As: 10 µg/L y Cd: 30 µg/L) (Perera, Sundarabarathy, Sivananthawerl, Kodithuwakku, & Edirisinghe, 2016), lo cual permite inferir que el desarrollo de actividades agrícolas como el cultivo de arroz, comúnmente realizadas en la región y gran parte del país, pueden generar -a causa de la sobreutilización de agroquímicos-, un aporte considerable de metales y metaloides como cadmio y arsénico a los cuerpos hídricos cercanos.

Así mismo, Bangladesh es uno de los países del continente Asiático que ha llevado a cabo más investigaciones sobre esta problemática ambiental (Alam, 2008; Ali, Amin, & Alam, 2009; Heikens, 2006; Mohiuddin et al., 2011). En 2009, se realizó la determinación espacial y variación estacional y temporal de los contenidos de metales pesados en sedimentos del río

Buriganga; del cual se obtuvo que la concentración de arsénico, cadmio, zinc, cromo, plomo, cobre, níquel y cobalto en muestras de agua, superaron con creces los valores de referencia de toxicidad, que pueden llevar al deterioro de las aguas, así como el riesgo de afectar gravemente la ecología acuática del río (Mohiuddin et al., 2011). Los altos niveles que reportan estos metales indican la presencia de fuentes antropogénicas que aumentan en el ambiente a un ritmo alarmante, por tanto, se resalta necesidad de establecer las rutas de distribución de metales pesados en las diferentes matrices ambientales (agua, suelo, biota), a través de los procesos de sedimentación y bioacumulación.

Por su parte, América Latina, no es ajena a este problema, ya que se han identificado altos niveles de concentración de metales pesados que superan los límites máximos permisibles. Tal es el caso del Río Hondo, considerado el más importante del estado Quintana Roo- México, en el cual, Buenfil & Flores (2007), determinaron la presencia de los metales pesados (As, Cd, Hg y Pb) a través de la Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), así como la cuantificación de los parámetros fisicoquímicos del río, con el fin de establecer las correlaciones existentes con los metales en estudio, obteniendo como resultado concentraciones que superaron los valores permisibles señalados por la EPA para mercurio, cadmio y arsénico.

Este metaloide es uno de los más preocupantes ya que ha registrado concentraciones en algunas regiones del país entre 30 a 590 $\mu\text{g/L}$ (Martín et al., 2016). A su vez, en estimaciones no oficiales se ha reportado la exposición de aproximadamente 2 millones de habitantes como resultado del consumo de agua subterránea, trayendo consigo efectos carcinogénicos sobre la población mexicana (Martín et al., 2016).

A nivel nacional, el análisis de metales pesados en ecosistemas naturales es un problema de gran importancia, reconocido desde la academia y en general por expertos en el tema, que coinciden en la necesidad de valorar el impacto de estos contaminantes en el medio ambiente y en la sociedad. Tal es el caso de la región de La Mojana, donde se han realizado investigaciones que evidencian la acumulación de metales pesados en agua, sedimentos, peces, plantas y humanos (Marrugo et al., 2007, 2008; Olivero et al., 2008).

Particularmente en el estudio desarrollado por Calao & Marrugo (2013) en el que se analizaron 61 habitantes, sin exposición directa a metales pesados a través de actividades mineras e industriales, de los municipios de San Marcos, Sucre, Majagual y Guaranda que conforman la región de la Mojana, se encontró que el 37,9% de las muestras de San Marcos, el 70,6% de las de Sucre, el 85,7% de las de Majagual y el 87,5% de las muestras de Guaranda, sobrepasan los límites establecidos por la ATSDR⁵ para Cd en sangre que corresponde a 3 µg/L. Sumado a lo anterior, los autores identificaron una correlación positiva a través de la aplicación de los estadísticos ShapiroWilks, Kruskal Wallis y Spearman entre el índice de daño, el porcentaje de ADN en la cola y las concentraciones de Cd en sangre. De modo que esta investigación da a conocer que la concentración de metales pesados en personas puede obedecer a la presencia de estos metales en matrices ambientales y en alimentos y no necesariamente a exposición directa.

En los Departamentos de Córdoba y Sucre, Hernandez & Marrugo (2016) realizaron una investigación en la cual evaluaron las concentraciones de As en el agua de consumo en época seca y de lluvia a través de espectrometría de absorción atómica (EAA) y el riesgo asociado con la ingesta. Obteniendo como resultados que el promedio de las concentraciones del metal en estudio fue similar en las dos épocas de medición, reportando 2,26 µg/L en temporada seca y 2,44 µg/L en temporada de lluvia para el Municipio de Chinú-Córdoba y 1,91 µg/L en las dos temporadas para el municipio de Corozal-Sucre.

Dentro de los aspectos más relevantes de la investigación mencionada se destaca que si bien las concentraciones de As en agua no exceden los límites establecidos por la OMS y la EPA y a su vez el riesgo asociado para el caso específico no representó una significancia elevada, los autores resaltan que el As representan una amenaza para la población y por consiguiente, su determinación y valoración debe incluirse en programas de vigilancia y monitoreo.

En el municipio de Sibaté-Cundinamarca, en el Embalse del Muña, cuyo principal afluente es el río Bogotá, Sarmiento et al., (1999) realizaron la evaluación del impacto de la contaminación por metales pesados sobre la salud humana. En 100 individuos se tomaron

⁵ Por sus siglas en inglés - Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades

muestras de sangre para la medición de cadmio y se agruparon en residentes cerca al embalse y residentes lejos del embalse mediante la implementación de la técnica de EAA se detectaron concentraciones de As de 32- 52 $\mu\text{g/L}$ y Cd 0,16-1,3 $\mu\text{g/L}$ en agua, los cuales pueden llegar al hombre por la ingesta de vegetales regados con las aguas contaminadas, el consumo de agua de pozos profundos contaminados por infiltración con las sustancias presentes en el embalse o por la ingesta de productos lácteos y cárnicos; y concentración promedio de Cd para personas expuestas de 7,668 nmol/L y 6,800 nmol/L para personas no expuestas, es decir, por debajo de los límites recomendados por el Centre de Toxicologie du Quebec que corresponden a 90 nmol/L y 45 nmol/L, respectivamente. Sumado a esto, al comparar los promedios de los grupos, los resultados no mostraron una asociación entre los niveles de cadmio con la residencia cercana al embalse del Muña. De modo que, desarrollo de esta investigación no sólo permitió identificar una problemática socio-ambiental, también detectó al igual que en el estudio de Calao & Marrugo (2013), que no se presenta una relación estadística entre los niveles de metales pesados (Cd y As) con la residencia cercana a la zona de estudio.

Si bien el departamento del Meta ha registrado la presencia de metales pesados en diferentes matrices (Cala, 2001; Madera, Peña, & Solarte, 2014; Mahecha, Trujillo, & Torres, 2015), es de suma importancia resaltar las escasas investigaciones en torno a la presencia de metales pesados en agua superficial, ya que, tal como se apreciará a continuación, los estudios desarrollados en la región se han centrado en la determinación en suelo y en tejido de peces para consumo humano.

Ramirez, M. Y Navarro, M., analizaron el contenido de cadmio, cobre, cromo, plomo, níquel y zinc en suelos irrigados con agua del río Guatiquía, sin embargo, los valores contrastados con la norma holandesa reportaron conformidad (Ramírez Niño & Navarro Ramírez, 2015). A su vez, en la región del Ariari, se analizó cadmio, cobre, zinc, plomo y cromo, en suelos que han sido sometidos a procesos de producción agrícola intensiva, en este caso, de las concentraciones obtenidas, el cromo es el único que se encuentra dentro del rango de toxicidad (5- 30 mg/Kg) establecido por la EPA (Cala, 2001; Madera et al., 2014; Mahecha et al., 2015).

En la matriz agua, se han realizado investigaciones sobre el contenido de metales pesados en peces, específicamente en el río Meta (Cala, 2001; Mancera & Álvarez Ricardo, 2006; Trujillo, 2015). En 1994 se analizaron especies de bagre, blanquillo, coroncoro, bocachico, tilapia nilótica, tilapia herbívora y amarillo, provenientes de este río al paso por el municipio de Puerto López, en las cuales se obtuvo como resultado entre 0,01-0,43 mg/Kg de mercurio, que según expresa el autor, puede encontrarse en partes comestibles de los peces (Cala, 2001).

Así mismo, en 2010 y 2014, González et al., (2014) realizaron un estudio con peces extraídos del río Meta, a través del cual se determinó la presencia de mercurio en la carne de pescado de uso comercial en la región, que superan los valores máximos permisibles establecidos por la OMS. Por tanto, en el artículo se plantea la preocupación frente al origen de la contaminación, dado que no se encuentra minería aurífera en cercanía a la cuenca del río Meta; sin embargo, Ortega, M., en su documento *Niveles de Plomo y Mercurio en Muestras de Carne de Pescado Importado y Local*, asocia esta presencia al uso indiscriminado de agroquímicos (pesticidas y fungicidas).

Estudios recientes permiten identificar la presencia de metales pesados en el río Ocoa, con concentraciones de cromo, níquel y plomo que exceden los límites máximos permisibles establecidos por el Decreto 1594 de 1984, la Resolución 2115 de 2007, OMS y EPA, las cuales asocian con la presencia de actividad de extracción de material de arrastre, vertimientos domésticos e industriales, residuos sólidos y escorrentía urbana (Babativa & Caicedo, 2018).

Los resultados enunciados resaltan la importancia de realizar investigaciones acerca de la contaminación por metales pesados en la región de modo que sea posible abordar de manera profunda esta problemática y diagnosticar el estado de la contaminación del recurso hídrico, en relación con la presencia de estos contaminantes.

Finalmente, es importante aclarar que, pese a que se ha referido a metales diferentes a los del presente estudio, estos se enuncian con el fin de demostrar la contaminación de metales pesados en general y evidenciar la carente investigación en torno al reconocimiento e identificación de esta problemática, particularmente en el río Ocoa, que aunque reporta en

informes la presencia de arsénico y cadmio (Mejía Cáceres, 2015), estos son escasos, aislados y se carece de investigaciones en relación a presencia y distribución.

CAPÍTULO III. Marco referencial

La calidad del agua se define como el resultado de la comparación entre las características físicas, químicas y microbiológicas (Ministerio de La Protección Social, 2007). En este sentido, se determina por la presencia y cantidad de contaminantes, factores fisicoquímicos como pH, conductividad y temperatura, así como, la cantidad de sales o presencia de fertilizantes (Lenntech, 2017a). La Organización Mundial de la Salud (OMS), establece directrices para la calidad que son el punto de referencia internacional para el establecimiento de estándares y seguridad del agua potable, de modo que sea posible evitar y/o mitigar la contaminación ambiental.

Específicamente, de acuerdo al Decreto ley 2811 de 1974, el término contaminación hace referencia a la alteración del ambiente con sustancias o formas de energía puestas en él, por actividad humana o de la naturaleza, en cantidades, concentraciones o niveles capaces de interferir el bienestar y la salud de las personas, atentar contra la flora y la fauna, degradar la calidad del ambiente o de los recursos de la nación o de los particulares.

Los elementos capaces de causar contaminación ambiental son incorporados en concentraciones altas a los sistemas naturales acuáticos, generalmente, como desecho de actividades antrópicas a través de vertimientos, considerados por el Decreto 3930 de 2010 como la descarga final a un cuerpo de agua, a un alcantarillado o al suelo, de elementos, sustancias o compuestos contenidos en un medio líquido.

Una de las sustancias presentes en los vertimientos son los metales pesados y metaloides, definidos por Méndez et. al (2009), como cualquier elemento químico metálico que tenga una densidad entre 4 g/cm³ hasta 7 g/cm³ y sea tóxico o venenoso en concentraciones incluso muy bajas. A manera de ejemplo de metales pesados o metaloides, se encuentran el mercurio (Hg), arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), talio (Tl), y plomo (Pb).

Arsénico

El arsénico es un metaloide distribuido extensamente, en su mayoría en forma de sulfuro de arsénico o de arseniatos y arseniuros metálicos. La abundancia promedio de As en la corteza terrestre es de 1,8 ppm; en suelos es de 5,5 a 13 ppm; en las corrientes es inferior a 2 µg/L, y en las aguas subterráneas generalmente es inferior a 100 µg/L (American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation, 1999). Se produce de forma natural en los minerales de sulfuro como la piritita. Los compuestos de arsénico se utilizan comercialmente en pesticidas y conservantes de madera y en la industria, principalmente como agentes de aleación en la fabricación de transistores, láseres y semiconductores (Organización Mundial de la Salud, 2006).

La presencia de arsénico por fuentes de origen natural en los cuerpos de agua superficial y subterránea depende de (i) la geología local, (ii) hidrogeología, (iii) características geoquímicas del acuífero y (iv) cambios climáticos. En términos geoquímicos, la presencia de este metaloide en el agua se atribuye a procesos de “*oxidación de sulfuros que contienen arsénico, desorción de arsénico de hidróxidos (óxidos de hierro, aluminio y manganeso), disolución reductiva del hierro que contiene arsénico hidróxidos, liberación de arsénico del agua geotérmica, así como lixiviación de arsénico de sulfuros por carbonatos*” (Wang & Mulligan, 2006).

En términos clínicos, los síntomas inmediatos de intoxicación aguda por arsénico incluyen, vómitos, dolor abdominal y diarrea; efectos a largo plazo, como entumecimiento u hormigueo en las manos y los pies, calambres musculares, diabetes y enfermedades pulmonares y cardiovasculares (OMS, 2016). El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) clasifica los compuestos inorgánicos de arsénico en el Grupo 1 -cancerígenos para el ser humano-, especialmente en la piel, la vejiga y los pulmones (Organización Mundial de la Salud, 2006).

Cadmio

El cadmio es un metal ampliamente distribuido en la naturaleza, considerado como uno de los elementos más tóxicos y cuya valencia es de 2⁺ (Sánchez Barrón, 2016). La abundancia

promedio de Cd en la corteza terrestre es 0,16 ppm; en suelos es 0,1 a 0,5 ppm; en las corrientes es 1 µg/L, y en las aguas subterráneas son de 1 a 10 µg/L (American Public Health Association et al., 1999). Su aplicación es principalmente en la metalurgia, la minería, los plásticos, las pilas eléctricas, las baterías, soldaduras, fungicidas, fabricación y aplicación de fertilizantes de fosfato, entre otros (Organización Mundial de la Salud, 2006; Sánchez Barrón, 2016).

Al igual que el arsénico, el cadmio presenta impactos negativos en la salud pública. Cuenta con la capacidad de ocasionar daños en los organismos vivos (Servicio de Prevención de Valencia España, 2006). El cadmio puede acumularse en el cuerpo humano hasta por 30 años, especialmente en el riñón, pues su eliminación es muy lenta a través de la orina y puede provocar irritación en el estómago, vómito, diarrea, enfermedades renales, osteoporosis y fallos del aparato reproductor (Sánchez Barrón, 2016).

Variables Ambientales

La presencia y distribución de estos metales está directamente relacionada con actividades antrópicas, características morfométricas y por supuesto de las variables ambientales. A continuación se presentan las generalidades de las variables ambientales contempladas para el desarrollo del proyecto, debido a su influencia en la distribución de los metales pesados arsénico y cadmio.

Conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica se define como la capacidad que tienen las sales inorgánicas en solución (electrolitos) para conducir la corriente eléctrica. Es la expresión numérica de su capacidad para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones en el agua, de su concentración total, de su movilidad, su valencia y sus concentraciones relativas, y de la temperatura en medición. (Lozano, Hernandez, & Niño, 2005).

Oxígeno disuelto.

El oxígeno disuelto es un parámetro indicador del estado del agua y de gran peso al momento de realizar análisis de agua residual y potable. El oxígeno disuelto debe mantenerse en un valor de 4 – 6 mg/L, debido a que cuando los niveles de oxígeno caen por debajo de dicho límite, la reproducción de los peces y los macroinvertebrados se ve afectada (Lozano et al., 2005). El oxígeno disuelto en el agua proviene de la mezcla del agua con el aire, causada por la acción del viento y del oxígeno liberado por las plantas acuáticas en sus procesos de fotosíntesis (Mihelcic & Zimmerman, 2013).

Potencial de hidrógeno (pH).

El término pH es una forma de expresar la concentración del ion hidrógeno o, más exactamente, la actividad del ion hidrógeno. En términos generales se usa para expresar la intensidad de la condición ácida o alcalina de una solución, sin que esto quiera decir la acidez total o la alcalinidad total (Chacón, 2017). El rango varía de 0 a 14, siendo 7 el rango promedio (rango neutral). Un pH menor a 7 indica acidez, mientras que un pH mayor a 7, indica un rango básico. Ya que el pH puede afectarse por componentes químicos en el agua, el pH es un indicador importante de que el agua está cambiando químicamente (Mihelcic & Zimmerman, 2013).

Precipitación.

La precipitación es una de las variables ambientales más importantes, debido a que en conjunto con temperatura atmosférica, sintetizan el comportamiento del clima de una región. Se define como la fase del ciclo hidrológico que da origen a todas las corrientes superficiales y profundas, es decir, toda forma de humedad, que, originándose en las nubes, llega hasta la superficie terrestre (Maderrey & Jiménez, 2005).

En general, las nubes se forman por el enfriamiento del aire por debajo de su punto de saturación. Este enfriamiento puede tener lugar por varios procesos que conducen al ascenso adiabático con el consiguiente descenso de presión y descenso de temperatura. La intensidad y

cantidad de precipitación dependerán del contenido de humedad del aire y de la velocidad vertical del mismo (Maderey & Jiménez, 2005).

Temperatura del agua.

La temperatura del agua es un parámetro muy importante dada su influencia, tanto sobre el desarrollo de la vida acuática como sobre las reacciones químicas y velocidades de reacción, así como la aptitud del agua para ciertos usos útiles. La temperatura es un indicador de la calidad del agua, que influye en el comportamiento de otros indicadores de la calidad del recurso hídrico, como el pH, el déficit de oxígeno, la conductividad eléctrica y a su vez en la velocidad de fotosíntesis de las algas y otras plantas acuáticas y las épocas de reproducción, migración y estivación de organismos acuáticos (The California Water Boards. State Water Resources Control Board, 2010b).

Dentro de los factores que afectan la temperatura se encuentran los cambios estacionales y diarios, la temperatura del aire, la profundidad del agua, la afluencia de agua de superficie en la corriente que está a una temperatura diferente a la corriente, el color o turbidez del agua debido a que el sedimento suspendido absorbe el calor, la erosión acelerada de la tierra, aumento de la turbidez y el aumento de escorrentía de aguas pluviales (The California Water Boards. State Water Resources Control Board, 2010b).

Ancho superficial del cuerpo de agua.

Corresponde al ancho de la sección transversal de una corriente en la superficie libre, que varía con la profundidad de la lámina de agua (Rodríguez, 2010).

Caudal.

El caudal líquido o sólido es el volumen de fluido, de un sólido o de una mezcla fluido-sólido, por unidad de tiempo, que pasa por una sección transversal normal en la dirección del flujo. El

caudal puede calcularse a través del método superficie-velocidad, el cual se fundamenta a través del uso de la ecuación de continuidad:

$$Q = V * A$$

Donde la unidad métrica de Caudal (Q) es m³/s, la velocidad media de la corriente de agua (V) se expresa en m/s y el área de la sección transversal del cauce (A) en m² (Rodríguez, 2010).

Otro de los métodos más efectivos para el cálculo del caudal es el uso del molinete, el cual es un elemento mecánico que gira sobre un eje vertical u horizontal. En ambos casos, la velocidad de rotación es proporcional a la velocidad de la corriente. El procedimiento consiste en dividir el ancho del cauce en franjas de igual medida, las franjas están determinadas por la superficie del agua y el fondo del cauce. La velocidad media correspondiente a cada franja se calcula a partir de la media de la velocidad medida a 0,2 y 0,8 metros de la profundidad en esa franja. Esta velocidad multiplicada por el área de la franja (ancho y profundidad) da el caudal de la franja y el caudal total es el resultado de la suma del caudal de todas las franjas (Chiles, 2015; Hudson, 1997).

Relación de Variables Ambientales sobre la Concentración de Metales

Los metales pesados en canales naturales pueden presentar variaciones influenciadas por las propiedades morfométricas de los cuerpos de agua, dado que, cuanto mayor es el caudal y ancho del cauce, menor es el impacto de la contaminación (Geen, 1998).

Así mismo, las propiedades fisicoquímicas del agua, tales como el pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, entre otros, actúan sobre el grado de concentración del contaminante o agente tóxico (Lenntech, 2017b) y adicionalmente, como resultado de los procesos químicos que tienen lugar en el agua, tales como, las reacciones de oxidación- reducción (redox) que regulan el tipo de iones y el contenido y características de la materia orgánica presente (Zamora, 2012), así como las reacciones ácido- base (neutralización) y de precipitación, que controlan el contenido de iones inorgánicos en el agua (Cousillas, 2007).

Particularmente, el arsénico varía en sus estados de oxidación y su movilidad, por efecto del potencial redox y pH, lo cual permite su transición entre valencias, de arsénico pentavalente (As V) a arsénico trivalente (As III), siendo este último el más tóxico de los compuestos (Vega et al., 2001), en especial en medio acuoso (Lillo, 2007).

Así mismo, la movilidad del cadmio se encuentra influenciada por la dureza, presencia de sulfuros coloidales y pH en el sistema acuático, ejemplo de ello, es el descenso en el pH de las aguas que desembocan al mar, el cual genera que el ion Cd^{+2} pase de estar depositado en sedimentos a movilizarse de nuevo en las costas y estuarios, por lo que el transporte se presenta en los compuestos del cadmio solubles en agua, mientras que en los insolubles se depositan en sedimentos (Sánchez Barrón, 2016).

Técnicas Analíticas para la Determinación de Metales

Los metales pesados se pueden determinar utilizando diferentes métodos analíticos, dentro de los que se encuentran la absorción atómica, de plasma de acoplamiento inductivo o colorimétricos, aunque estos últimos son de menor precisión y sensibilidad. Estos métodos también incluyen técnicas electrotérmicas y de llama (APHA, AWWA, & WPCF, 2017).

Actualmente, se han desarrollado nuevas técnicas experimentales para la detección de metales de muestras ambientales en campo, tales como los métodos electroquímicos, que son reconocidos por su alta sensibilidad para la determinación de metales pesados en baja concentración en muestras acuosas (Yuanyuan, Xinqiang, Niyungeko, Junjie, & Guangming, 2017).

Para efectos de esta investigación, se contempló la técnica de espectrometría de absorción atómica, descrita a continuación para la determinación de los metales en estudio.

Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).

La espectrometría de absorción atómica es uno de los métodos establecidos para la determinación de elementos traza en el documento *Métodos Normalizados para el Análisis de*

Aguas Potables y Residuales, de la Asociación Americana de Salud Pública (APHA). Tiene como fundamento teórico la composición del átomo, dado que consiste en un núcleo y un número determinado de electrones que llenan ciertos niveles cuánticos. “*si un átomo se encuentra en estado fundamental, absorbe una determinada energía, experimenta una transición hacia un estado particular de mayor energía, como este estado es inestable, regresa a su configuración inicial, emitiendo radiación de una determinada frecuencia*” (Razmilic, 1995).

Este método consiste en la emisión de un rayo luminoso a través de una llama a un monocromador y sobre un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama, así la cantidad de energía absorbida a una longitud de onda permite proporcionar la concentración del elemento en la muestra (APHA et al., 2017).

La cuantificación de la concentración del cadmio se mide a través de la EAA por llama aire- acetileno, numeral 3111 B (APHA et al., 2017), en este método se utiliza al aire como agente oxidante y el acetileno como agente combustible para producir la atomización en la llama que luego permitirá establecer la concentración del metal.

Por su parte, para la determinación del arsénico se utiliza la EAA por generación de hidruros, numeral 3114 B (APHA et al., 2017), en el cual se transforma este metaloide en hidruro para que cambie a fase gaseosa a través de la atomización y sea posible una detección rápida y sensible de la concentración del elemento (APHA et al., 2017).

Marco Legal

La normatividad presentada a continuación (Tabla 1.), refleja el marco legal de la presente investigación, partiendo de conceptos generales, tales como, la protección del ambiente, hasta la definición de los límites máximos permisibles para la presencia de arsénico y cadmio en aguas superficiales.

Tabla 1.*Normatividad Nacional*

NORMA	ART.	DESCRIPCIÓN
Decreto- Ley	13	Para garantizar la calidad del agua para consumo humano y sus demás usos, promover y fomentar la investigación y el análisis permanente de las aguas interiores, así como el control periódico las industrias o actividades que, por su naturaleza, puedan contaminar las aguas.
Código Nacional de los Recursos Naturales 2811 de 1974	15	
	137	Serán objeto de protección y control especial las aguas destinadas al consumo doméstico humano y animal y a la producción de alimentos.
Decreto 1541 de 1978	211	Prohíbe verter, sin tratamiento, residuos sólidos, líquidos o gaseosos, que puedan contaminar o eutrofizar las aguas, causar daño o poner en peligro la salud humana o el normal desarrollo de la flora o fauna, o impedir u obstaculizar su empleo para otros usos.
Decreto 1594 de 1984⁶	39 a 45	Art. 39: Doméstico y consumo: 50 µg/L para arsénico y 10 µg/L para cadmio.
		Art. 40: Agrícola: 100µg/L (As) y 10µg/L (Cd)
		Art. 41: Pecuario: 200µg/L (As) y 50µg/L (Cd)
		Art. 45: Preservación de flora y fauna: 100µg/L (As) y 10µg/L (Cd)
Decreto 475 de 1998⁷	8	Criterios para elementos y compuestos químicos, que al sobrepasar los valores establecidos tienen reconocido efecto adverso en la salud humana: Arsénico: 10 µg/L Cadmio: 3 µg/L
	37	Criterios de calidad química del agua segura: Arsénico: 50 µg/L Cadmio: 5 µg/L

Nota: Normatividad Colombiana referente a concentraciones de Arsénico y cadmio en el recurso hídrico. Adaptado de “Decreto Ley 2811/1974”, “Decreto 1541/1978”, Decreto 1594/1984” & “Decreto 475/1998”; por Morales & Rojas, 2017.

Para efectos de la investigación, los Decretos de mayor relevancia, corresponden a aquellos que establecen los criterios de calidad del agua, tales como el Decreto 3930 de 2010 y Decreto de 1575 de 2007 por tanto son vitales para el contraste frente a las concentraciones de arsénico y cadmio evaluadas en el tramo de estudio en el río Ocoa.

Sumado a esto, se usarán como referentes además de la normatividad nacional ya expuesta, las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud y la Agencia de

⁶ Derogado por el Decreto 3930 de 2010

⁷ Derogado por Decreto 1575 de 2007

Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) tal como se observa a continuación, con el fin de establecer si los resultados obtenidos exceden los niveles de referencia internacionales.

Tabla 2.

Valores de referencia de la guía para la calidad del agua potable de la OMS

ELEMENTO QUÍMICO	VALOR DE REFERENCIA	OBSERVACIONES
Arsénico	10 µg/L ⁸	Las concentraciones en aguas naturales son generalmente de 1 a 2 µg/L, aunque pueden ser mayores (hasta 12 mg/L) en zonas con presencia de fuentes naturales de arsénico.
Cadmio	30 µg/L	Las concentraciones en el agua de consumo suelen ser menores que 1 µg/L

Nota: Normatividad de la OMS para agua. Adaptado de (Organización Mundial de la Salud, 2006); por Morales & Rojas, 2017

Tabla 3.

Valores de referencia de la EPA

ELEMENTO QUÍMICO	VALOR DE REFERENCIA	OBSERVACIONES
Arsénico	10 µg/L ⁹	Su mayor amenaza para la salud pública reside en la utilización de agua contaminada para beber, preparar alimentos y regar cultivos alimentarios
Cadmio	5 µg/L	El cadmio no es un elemento esencial para plantas y animales. Es considerado como extremadamente tóxico.

Nota: Normatividad de la EPA para agua. Adaptado de (USEPA, 2006); por Morales & Rojas, 2017

⁸ El valor de referencia es provisional debido a la existencia de incertidumbres científicas.

⁹ Los valores de referencia corresponden al estándar de agua potable.

CAPÍTULO IV. Metodología

El presente corresponde a un estudio no experimental en el cual se registran sucesos sin una manipulación de las unidades de respuesta. Para efectos de esta investigación, estas unidades de respuesta hacen referencia a las muestras de agua que representan las características del río Ocoa. Se estableció como factor de diseño: evaluar la concentración de metales pesados y su relación frente a las variables ambientales, -ancho de cauce, caudal, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, pH, y precipitación- en el tramo seleccionado del río Ocoa.

Diagrama Metodológico

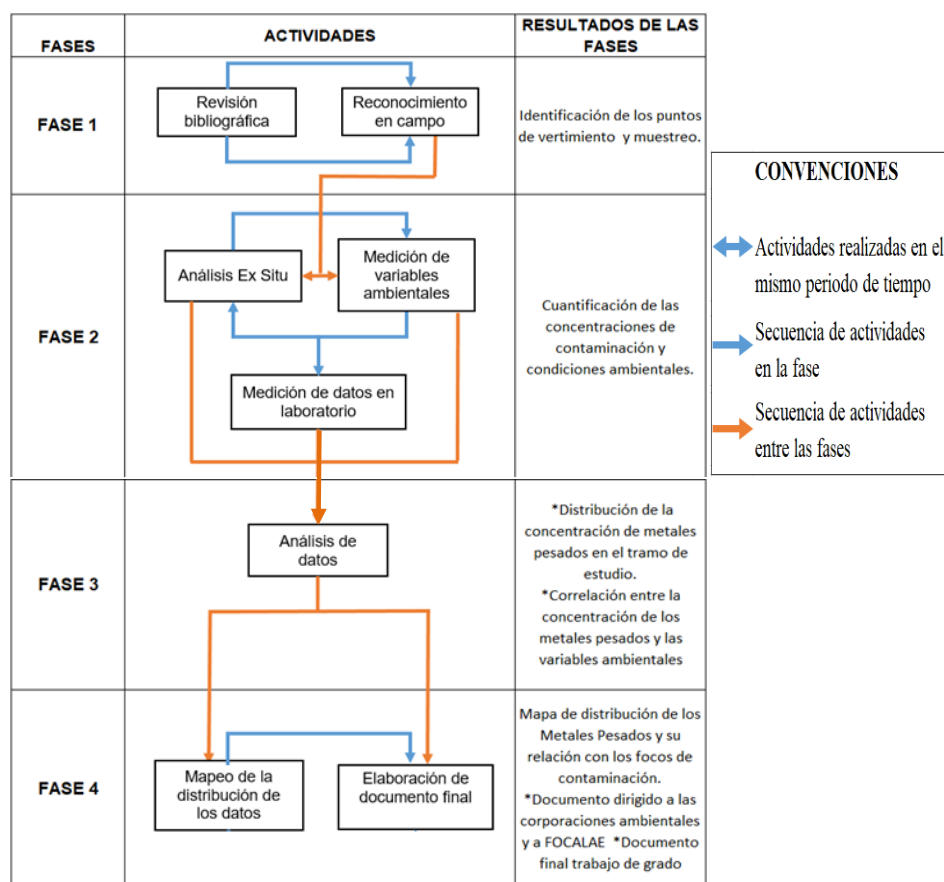


Figura 1. Diagrama Metodológico. Adaptado de Morales & Rojas, 2017

Hipótesis

Las concentraciones de arsénico y cadmio, varían según las condiciones ambientales en el tramo a evaluar del río Ocoa, sobrepasando los límites máximos permisibles establecidos por la norma colombiana y los estándares internacionales.

Área de estudio

El presente se desarrolló sobre el río Ocoa, ubicado al oriente del municipio de Villavicencio (Ver Anexo A. Mapa de localización). El tramo seleccionado del río Ocoa conforma una extensión de 25 kilómetros y se ubica -una vez ha recorrido el casco urbano de la ciudad-, entre la desembocadura del caño Maizaro y el puente Murujuy. Esta zona se encuentra en el área rural, en cercanía a las veredas Caños Negros, El Guamo, Peralonso, San Juan Bosco y Santa Helena baja, y se destacan por la actividad extractora de material de arrastre en su cauce y, por otro lado, usos del suelo dedicados a la agricultura y ganadería (CORMACARENA, 2011d).

Dentro de los usos actuales del río se destacan: (i). Drenaje de aguas lluvia; (ii) Captación ilegal de aguas; (iii) Receptor de aguas residuales de origen doméstico, recibidas a su paso por la ciudad (iv) Industrial, producto de estaciones petroleras; de uso agrícola restringido (v) Pecuario (CORMACARENA, 2010).

Las condiciones climáticas del área de estudio para el río, en términos de temperatura y precipitación media anual, presentan un promedio de 26° C y entre 3416- 3715,8 mm/año (CORMACARENA, 2011a), respectivamente, con niveles inferiores de lluvia en los meses de enero y febrero, en los que existe una mayor demanda agrícola de agua y menores caudales en el cauce, caso contrario en los meses de mayo y junio que presentan mayor volumen de precipitación (CORMACARENA, 2011a).

En relación al caudal, el río Ocoa presenta volúmenes que oscila entre 1,578 m³/s - 27,594 m³/s. Por otra parte, los promedios de las principales variables ambientales son: conductividad eléctrica de 213,57 µS/cm, pH de 7,23 unidades y oxígeno disuelto de 8,75 mg/L O₂ (CORMACARENA, 2011b).

Fases Metodológicas.

Fase 1. Revisión bibliográfica y reconocimiento en campo de las actividades antrópicas y vertimientos.

A través de la revisión de información secundaria, tal como artículos científicos e informes técnicos provenientes de la corporación ambiental competente, se identificaron registros de presencia de metales pesados en el río de estudio y así mismo, la zona en la que históricamente se ha estado presentando la contaminación.

Una vez se identificó la zona de estudio, se establecieron los puntos de muestreo seleccionados principalmente por su facilidad de acceso, equidistancia entre rutas de acceso e importancia de medición, esto respecto a la medición del caño Maizaro con el fin de identificar su estado previo a la desembocadura al río Ocoa. A continuación se describen las estaciones de muestreo establecidas para el tramo del río en estudio.

Tabla 4.

Estaciones de muestreo del Río Ocoa

Est.	Descripción	Coordenadas Geográficas	
1	Caño Maizaro	4° 6'46.04" N	73°30'55.4"O
2	Aguas arriba de la desembocadura del caño Maizaro	4° 6'34.83" N	73°30'42.98"O
3	Aguas abajo de la desembocadura del caño Maizaro	4° 6'31.86" N	73°30'39.88"O
4	Punto medio entre estación 3 y estación 5	4° 7'0.62" N	73°26'40.59"O
5	Aguas arriba Vertimiento estación petrolera	4° 6'44.89" N	73°22'54.13"O
6	Aguas abajo Vertimiento estación petrolera	4° 6'46.26" N	73°22'42.71"O
7	Punto medio entre estación 6 y estación 8	4° 6'42.64" N	73°19'44.40"O
8	Aguas arriba del puente Murujuy	4° 7'30.78" N	73°16'27.24"O

Nota: Puntos de muestreo. Adaptado de Morales & Rojas, 2017

Así mismo, se realizó el reconocimiento en campo de las actividades desarrolladas en los predios ubicados en cercanía a la fuente hídrica, tales como pesca, ganadería, acuicultura y

extracción de material de arrastre, así como la identificación de un vertimiento de tipo industrial procedente de una estación petrolera.

Fase 2. Muestreo y valoración de las condiciones de calidad de agua.

El muestreo para la determinación de las condiciones de calidad de agua se realizó en campo (*In Situ*), para la medición de las variables ambientales que tienen relación con la presencia de los metales, así como de los contaminantes en estudio; por tanto, a continuación se identifican y clasifican en la Tabla 5.

Tabla 5.
Clasificación de las variables ambientales y contaminantes

Variables ambientales			Contaminantes	
Parámetros Físicos	Parámetros Químicos	Parámetros Morfométricos	Metal	Metales
Conductividad eléctrica	Oxígeno disuelto	Ancho del cauce	Cadmio	Arsénico
Temperatura del agua	pH	Caudal		

Nota: Variables ambientales. Adaptado de Morales & Rojas, 2017

Los parámetros morfométricos no fueron medidos *In Situ*, debido a las limitaciones en términos de seguridad para el personal investigador, así como la limitación en instrumentos de medición aptos para este cuerpo hídrico en particular, sin embargo se determinaron a través herramientas como Sistemas de Información Geográfica (SIG) para el caso del ancho superficial del cuerpo de agua y el procesamiento de información proveniente de la base de datos provista por el IDEAM para la determinación del caudal. Más adelante se profundizará el método usado para la determinación de estas variables.

Tamaño y toma de muestras.

El tamaño de la muestra se encuentra determinado por el número de estaciones de muestreo establecido para la zona de estudio (8 estaciones de muestreo) (Figura 2) y a su vez, el número de campañas de medición – correspondiente a cuatro-.

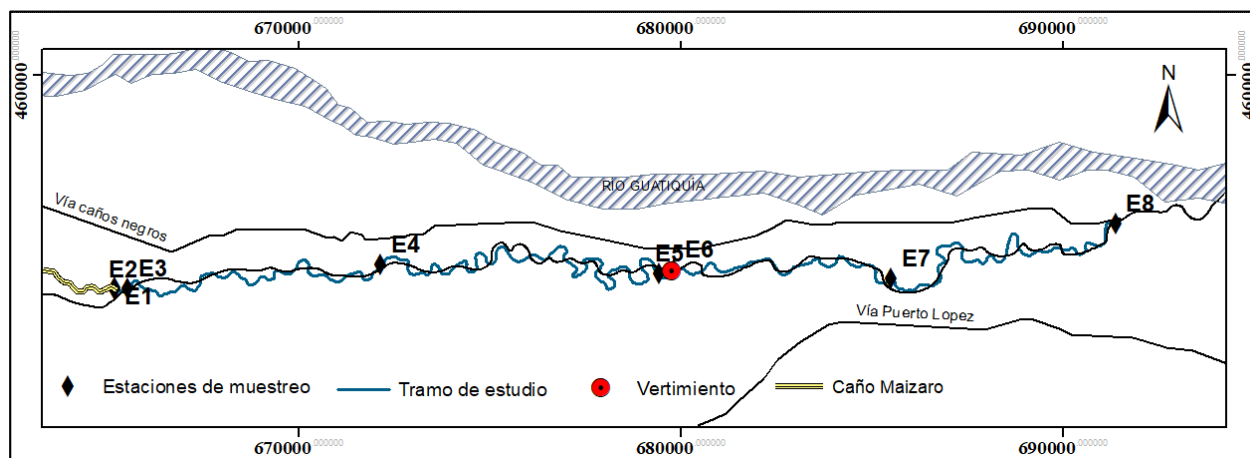


Figura 2. Distribución de los puntos de muestreo. El tramo de estudio corresponde aproximadamente al 63% de la longitud de la cuenca la cual metros más adelante desemboca en el río Guatiquía. Se divide en ocho estaciones de muestreo que inician en el caño Maizaro con el fin de identificar el aporte contaminante al río Ocoa. Adaptado de Morales & Rojas, 2018

De cada una de las ocho estaciones de muestreo se obtienen 6 datos correspondientes a conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, pH, temperatura del agua y la concentración de arsénico y cadmio, los cuales multiplicados por el número de campañas de medición (4), comprenden un total de 32 datos de cada uno.

Respecto al caudal, se contemplaron 4 datos, estimados a partir de información secundaria, por tanto, los valores corresponden a la medición calculada en función de las épocas en que se realizaron las campañas de medición, a partir del promedio de datos de la estación limnétrica ubicada en la cuenca. Para el ancho superficial del cuerpo de agua se establecieron 16 datos, definidos a través de herramientas de Sistemas de Información Geográfica por cada estación de muestreo, para los dos periodos de precipitación (alta y baja).

A continuación, se representa de forma tabular el número de datos por cada variable de medición, obteniendo como resultado un total de 212 datos.

Tabla 6.*Totalización de variables ambientales y metales pesados*

Variables de estudio	In Situ	Ex Situ	N° de Datos
VARIABLES AMBIENTALES			
Ancho superficial del cuerpo de agua		X	16
Caudal		X	4
Conductividad eléctrica	X		32
Oxígeno disuelto	X		32
pH	X		32
Temperatura del agua	X		32
CONTAMINANTES			
Arsénico		X	32
Cadmio		X	32
TOTAL			212

Nota: Número de mediciones totales de variables ambientales y metales pesados. Adaptado de Morales & Rojas, 2017

Para el desarrollo del trabajo en campo se contempló un tiempo total de diez días, distribuidos entre los meses de octubre - noviembre del año 2017 y febrero de 2018.

1. Recolección de muestras.

La toma de muestras de agua para la determinación de arsénico y cadmio se realizó siguiendo los lineamientos de la NTC-ISO 5667-3 (ICONTEC, 2004), en sus apartados 1, 2, 3 y 6. En cada uno de los casos se tomaron tres alícuotas a una profundidad aproximada del 50% y a lo ancho del cauce (margen derecha, izquierda y centro) para realizar el muestreo integrado de las mismas. Una vez tomadas, se preservaron conforme lo establece el procedimiento para el muestreo en agua y sedimentos para la determinación de metales pesados (IDEAM, 2009)

2. Análisis Ex Situ.

El análisis de estos metales fue realizado en laboratorio acreditado por el IDEAM; cabe resaltar que las muestras fueron entregadas según los protocolos de conservación, en recipientes de polietileno tereftalato (PET), rotuladas y acidificadas a pH < 2 con HNO₃, conforme a lo

establecido por la NTC-ISO 5667-3 (ICONTEC, 2004). El tiempo máximo de preservación es de un (1) mes.



Figura 3. Recipiente de muestreo y verificación de pH en el proceso de acidulación. Adaptado de Morales & Rojas, 2017

El método aplicado para la cuantificación de los metales correspondió a la espectrometría de absorción atómica en los métodos de llama aire- acetileno para cadmio y por generación de hidruros para arsénico, los cuales cuentan con un límite de detección de 2 y 1 $\mu\text{g/L}$, respectivamente (APHA et al., 2017), así como una incertidumbre aportada por el laboratorio de $\pm 0.2 \mu\text{g/L}$ para cadmio. Para el caso del arsénico se desconoce este valor que reporta el laboratorio, sin embargo, de acuerdo con el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, el límite de detección del método es de 2 $\mu\text{g/L}$ (APHA et al., 2017).

3. Medición *In situ* de Parámetros fisicoquímicos.

Las condiciones de calidad de agua medidas en campo (*In Situ*) se evaluaron a partir de los parámetros fisicoquímicos, pH, conductividad eléctrica, temperatura del agua y oxígeno disuelto, por medio de los equipos portátiles LaMotte 1766 TRACER PockeTester y MultiLine Multi 3630 IDS, que hacen parte del inventario de la Universidad.

4. Determinación del caudal.

La medición de caudal generalmente se realiza a través de batimetría o el uso de micromolinete o molinete, esto varía según la magnitud del cuerpo hídrico a monitorear, sin embargo, la carencia –en su momento– de los equipos adecuados para la medición de este parámetro, así como el nivel

de caudal promedio que oscila entre los 1,578 m³/s - 27,594 m³/s, impidieron la medición a través de los métodos convencionales.

El caudal se estimó a partir de la relación entre los datos históricos desde el año 2000 al 2016 de precipitación para los meses muestreados -obtenidos de las estaciones meteorológicas cercanas- tales como Apiay, Unillanos y pompeya, y a su vez, de caudales provenientes de la estación limnimétrica Pte. El Amor¹⁰, ubicada en la cuenca alta del río.

Los valores de precipitación y caudal para los meses de febrero, octubre y noviembre, se tabularon, y se representó su relación a través de graficas de dispersión sobre las cuales se definió el modelo que se ajustó al comportamiento de los datos, el cual podría ser de tipo lineal, exponencial, logarítmico o polinómico. A partir de este modelo se obtuvo la ecuación que permite predecir el valor de la variable dependiente (Caudal) a partir de la precipitación para cada mes de muestreo.

Para el mes de octubre, la regresión que se ajustó al comportamiento de datos fue polinómica de orden 4, y a continuación se define la ecuación obtenida.

$$y = -0.0278x^4 + 1.3718x^3 - 24.46x^2 + 185.65x - 493.85$$

Ecuación 1. Ecuación polinómica de orden 4 para el cálculo de caudal en el mes de octubre.

Por su parte, para el mes de noviembre, la regresión fue polinómica de orden 3. A continuación se establece la ecuación obtenida para el cálculo de caudal en este mes.

$$y = 0.0588x^3 - 1.6342x^2 + 13.442x - 23.248$$

Ecuación 2. Ecuación polinómica de orden 3 para el cálculo de caudal en el mes de noviembre.

Finalmente, para el mes de febrero del 2018, la regresión obtenida fue nuevamente polinómica de orden 4, tal como se observa a continuación en la ecuación 3.

¹⁰ La presente estación limnimétrica registró datos de caudal hasta el año 2015, por tanto fue necesario su estimación a través de cálculos predictivos.

$$y = -0.0252x^4 + 0.4027x^3 - 1.856x^2 + 3.07x + 0.7031$$

Ecuación 3. Ecuación polinómica de orden 4 para el cálculo de caudal en el mes de febrero.

5. Determinación del ancho del cauce

Dado que no fue posible su medición en campo, el ancho del cauce se determinó a través de su cálculo en ArcGis, por medio del procesamiento de imágenes satelitales tipo Centinel 2 correspondientes a las fechas de muestreo.

6. Precipitación

Los datos de precipitación definidos para demarcar el periodo de lluvias en temporada alta y baja, se obtuvieron a partir de los registros existentes en los bancos de datos de las estaciones meteorológicas: Base Aérea Apiay, Pompeya y Unillanos; éstos fueron tabulados para su utilización a través del software EXCEL, para la determinación del caudal.

Fase 3. Análisis de resultados.

El procesamiento de los datos se realizó a través de métodos tabulares y gráficos tales como gráficas de dispersión, en las que se reconocen la variabilidad de los datos, con el fin de facilitar el análisis de la información; permitiendo para el caso de los resultados de arsénico y cadmio, el contraste frente a la normatividad nacional y los referentes internacionales, tales como la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y Organización Mundial de la Salud (OMS), con el fin de identificar si la presencia de estas sustancias tóxicas, supera los límites sugeridos y por ende, pueden producir alteraciones a ecosistemas acuáticos, ciclos hidrobiogeoquímicos y a la población.

En torno al análisis estadístico, se realizó -haciendo uso del software IBM SPSS Statistics-, la prueba de normalidad de *Shapiro Wilk*, a través de la cual se determinó el tipo de los datos, es decir, paramétricos o no paramétricos. Por otro lado, respondiendo al cuarto objetivo específico, se utilizaron los coeficientes de *Spearman* y *Pearson*, en los cuales se evaluaron las correlaciones entre la presencia de arsénico y cadmio, por efecto de las variables ambientales -ancho del cauce, caudal, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y pH-, con el fin de identificar su influencia sobre los metales en estudio y de esta forma, responder a la hipótesis

nula de que, las concentraciones de As y Cd varían en función de las condiciones ambientales en el tramo a evaluar del río Ocoa.

Adicionalmente, se aplicó la prueba *t-Student* con el fin de identificar la variación de la concentración de los metales evaluados, frente a los periodos de alta y baja precipitación, dado que esta prueba es utilizada para poblaciones de distribución normal y de tamaño pequeño.

Fase 4. Valoración espacial de las concentraciones de metales pesados en los tramos de estudio y elaboración del documento final para establecer las recomendaciones dirigidas a la corporación ambiental.

La digitalización de los datos para la elaboración de cartografía temática, se llevó a cabo mediante el uso de las herramientas de análisis espacial del software libre ArcGis, de esta forma se logró obtener cartografía en la cual se simbolizó a través de diagramas de barras, las concentraciones en cada punto de muestreo asociadas a las fuentes de contaminación identificadas en cada periodo de precipitación.

Finalmente, una vez evaluada la presencia y distribución de los contaminantes (arsénico y cadmio), así como el nivel de excedencia frente a los límites de referencia de la normatividad nacional y referentes internacionales, se establecieron recomendaciones dirigidas a las corporaciones ambientales, a fin de que sean insumo en la implementación de medidas de control, prevención y mitigación de la contaminación por estas sustancias tóxicas.

CAPÍTULO V. Resultados y análisis

Tal como se expresó en la metodología, las épocas de muestreo se programaron teniendo en cuenta el promedio de precipitaciones históricas, con el fin de analizar la distribución de los metales pesados (As y Cd) durante el periodo de alta y baja precipitación. Sin embargo, previo a este análisis, se obtuvo como resultado de la primera fase metodológica, la identificación de las estaciones de muestreo. A continuación se expresan las razones para la selección.

Estaciones de muestreo.

La consideración general en el momento de la selección de las estaciones de muestreo (Tabla 4) fue la facilidad de acceso y distribución equidistante de los puntos de ingreso al cuerpo hídrico. Para el caso de las estaciones 1, 2 y 3, su importancia en el desarrollo de la investigación radica en que permiten reconocer el aporte de carga contaminante que tiene el caño Maizaro sobre el Río Ocoa, debido a que dicho afluente cruza la ciudad de Villavicencio y durante su recorrido es una fuente hídrica receptora de vertimientos y residuos sólidos por parte de la población (CORMACARENA, 2011c).



Figura 4. Confluencia del caño Maizaro al río Ocoa. Desembocadura del caño Maizaro al río Ocoa, en época de alta y baja precipitación. Adaptado de Morales & Rojas, 2017

Respecto a las estaciones 4 y 7, denominadas intermedio 1 y 2 respectivamente, se seleccionaron a fin de reconocer la posible influencia de asentamientos rurales ubicados en cercanía al punto de muestreo, sobre la calidad del recurso hídrico.

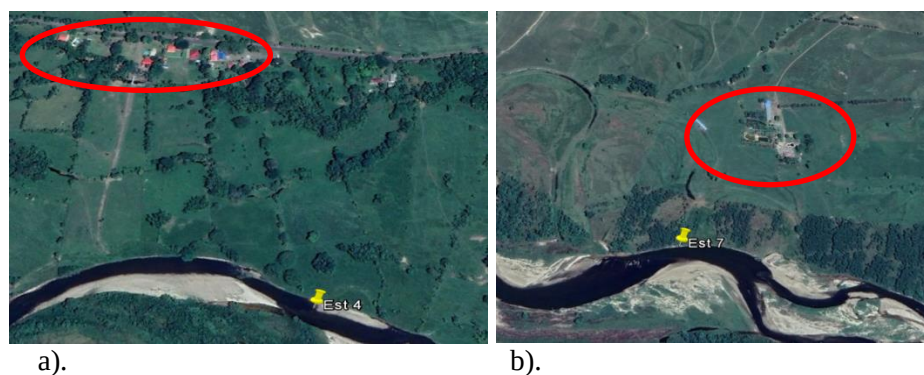


Figura 5. Imagen satelital de las estaciones 4 (figura a.) y 7 (figura b.). Las imágenes permiten identificar a través del ovalo rojo, los asentamientos rurales ubicados en cercanía a las estaciones de muestreo. Adaptado de “Google Earth”; por Morales & Rojas, 2017

Por otro lado, las estaciones 5 y 6 permitían la identificación de la influencia del vertimiento industrial proveniente de la industria petrolera, en este sentido se ubica la E5 aguas arriba y la E6 aguas abajo de dicho vertido, con el fin de detectar posibles alteraciones en las características fisicoquímicas del cuerpo hídrico y en la presencia de metales pesados.

Por último, la estación 8 -puente Murujuy-, fue seleccionada debido a que al ubicarse cerca de la desembocadura del Río Ocoa al Río Guatiquía, 1.88 kilómetros, permite identificar cuáles son las condiciones de calidad de este cuerpo hídrico previo a su desembocadura.



Figura 6. Imagen satelital de la estación 8. La figura refleja la corta distancia entre la estación 8, ubicada en el puente Murujuy y la desembocadura del río Ocoa al río Guatiquía. Adaptado de Google Earth, 2018; por Morales & Rojas, 2018.

A partir de la identificación de las estaciones, se realizaron las campañas de muestreo, en las cuales se midieron las variables ambientales y morfométricas, así como la concentración de los metales en estudio (As y Cd). A continuación se muestran los resultados de estos parámetros para el periodo de precipitación alta, medido entre los meses de octubre y noviembre del año

2017, así como los correspondientes al periodo de precipitación baja, medido en el mes de febrero del año 2018.

Periodo de precipitación alta [≥ 400 mm]

Para el periodo de precipitación alta se realizaron dos muestreos, los días (i) 27- 28 de octubre del 2017 y (ii) 8 de noviembre de 2017.

La primera temporada de muestreo, presentó tiempo atmosférico soleado con presencia de precipitaciones aisladas en la tarde y la noche anterior a los muestreos, por su parte la segunda campaña de muestreo tuvo condiciones de tiempo atmosférico soleado y menor turbidez respecto a la primera temporada muestreo realizada durante el mes de octubre, sin embargo, en días anteriores se presentaron precipitaciones prolongadas, generando un aumento considerable en el caudal del cuerpo hídrico.

Como observaciones adicionales se evidenciaron canoas con personas desarrollando actividades de pesca en el río y a su vez arrojando las partes no comestibles de los pescados (residuos orgánicos) al cuerpo hídrico. Sumado a esto, durante el segundo muestreo en las estaciones 4 y 5 que se ubican aguas arriba y aguas abajo del vertimiento, se encontraron personas que se identificaron como personal activo de una empresa petrolera, realizando aparentes labores de limpieza de rocas— al interior del Río Ocoa - retirando el material adherido producto de la descarga del vertimiento al cuerpo hídrico, mediante el uso de escobas y palas.

A continuación, se presenta de forma tabular (**Tabla 7**) los datos obtenidos en campo de las variables ambientales para el presente periodo de precipitación alta, la información muestra que las condiciones de calidad de agua en términos de parámetros fisicoquímicos para el periodo de precipitación alta, reportaron conformidad frente a los rangos permitidos por la normatividad nacional para agua cálida dulce usada para la preservación de la flora y fauna (Decreto 1594 de 1984). El potencial de hidrógeno (pH) registró valores mínimos y máximos entre (6,89- 7,5), ubicándose dentro del rango permitido de 4,5 a 9. Así mismo, el oxígeno disuelto se mantuvo en valores superiores a 4 ppm (4 mg/L) y el porcentaje de saturación del mismo, en ningún caso se encontró por debajo del 60%, tal como se aprecia en la *Tabla 7* que registra los valores obtenidos para los dos primeros muestreos.

Tabla 7.*Resultados de variables ambientales en el Río Ocoa para el periodo de precipitación alta.*

Est.	A.C.A (m)	Primer muestreo						Segundo muestreo					
		T (°C)	O.D.		C.E. (μS/cm)	pH	Q (m ³ /s)	T (°C)	O.D.		C.E. (μS/cm)	pH	Q (m ³ /s)
			ppm	%					ppm	%			
1	17.025	26.03	8.62	105.7	591	7.265	6,96	26.27	9.7	122	950	7.045	5,52
2	40.19	26.80	9.4	116.3	219	7.04		26.47	11.02	136.8	896	7.12	
3	32.68	27.57	9.57	121.7	216	7.05		27.23	10.3	131.1	905.5	6.99	
4	21.21	28.95	9.36	110.2	542.5	7.04		29.43	10.01	131	862	7.105	
5	47.68	29.98	8.77	116.7	216	7.02		30.80	9.73	131.4	831.5	7.09	
6	37.21	29.85	8.65	113.9	219	7.03		31.20	9.94	132.4	831	6.89	
7	48.19	31.55	9.02	121.2	220	7.28		31.87	10.2	138.6	834	7.5	
8	24.59	30.23	11.51	156.9	120.785	7.015		30.13	10.12	133.1	856	7.065	
VP	-	-	4.0 ¹¹	70 ¹²	1000 ¹³	4.5- 9.0 ¹¹	-	-	4.0 ¹¹	70 ¹²	1000 ¹³	4.5- 9.0 ¹¹	-

Nota: A.C.A: Ancho superficial del cuerpo de agua; T: Temperatura; O.D: Oxígeno disuelto; C.E: Conductividad eléctrica; Q: Caudal
 VP: Valores Permisibles por la normatividad Colombiana. Adaptado de Morales & Rojas, 2017

¹¹ Art. 45 del Dc. 1594 de 1984. Criterios de calidad para agua cálida dulce para fines de preservación de fauna y flora.

¹² Art. 42 y 43 del Dc. 1594 de 1984. Criterios de calidad para agua de uso recreativo de contacto primario y secundario.

¹³ Art. 3. Res 2115 de 2007. Valor máximo aceptable para agua de consumo humano.

La temperatura del agua registró condiciones normales, aumentando en las horas de mayor radiación solar, esta variable es de gran importancia dada la relación que tiene sobre los parámetros fisicoquímicos. Para el caso del pH, reflejó un comportamiento constante con valores entre 7,015 y 7,28 unidades en el primer muestreo y 6,89 y 7,12 unidades en el segundo. Teóricamente a medida que aumentan los valores de temperatura, se debe presentar un descenso en las unidades de pH, debido a que el aumento gradual de la temperatura genera la disociación de iones y por tanto, una tendencia a la acidez del agua (Fuentes & Massol Deyá, 2002), lo cual en términos de calidad del agua, representa un efecto sobre las reacciones químicas que tienen lugar en el medio acuoso (Mihelcic & Zimmerman, 2013).

Así mismo, la temperatura incide sobre la conductividad eléctrica, no obstante, para los datos obtenidos en campo se evidenció una relación inversa en la E1, en la que a la temperatura más baja de 26.5 °C, se registró la conductividad más alta (591 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Si bien esta relación no refleja el comportamiento normal de estas variables esperando proporcionalidad directa (Fuentes & Massol Deyá, 2002), es importante tener en cuenta que la E1 corresponde al Caño Maizaro en donde el aporte de carga contaminante es altamente considerable y en tal sentido, el efecto de la temperatura sobre la disociación de sales es despreciable frente a los vertidos de la zona urbana del municipio.

Por otro lado, cabe resaltar que los datos reportados en la segunda temporada de medición presentaron un aumento significativo en términos de conductividad eléctrica, reportando valores entre 831 y 950 $\mu\text{S}/\text{cm}$, cercanos al límite máximo permisible de este parámetro establecido en la Resolución 2115 de 2007 (1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$), lo cual se asocia a las lluvias que precedieron al día del muestreo, que generaron un aumento en la remoción de sedimentos (tierra y rocas) las cuales descargan iones en las aguas, y por tanto generan una mayor conducción de la electricidad. Sumado a esto, en términos de calidad del agua, la variación de este parámetro permite proporcionar información sobre la producción primaria y la descomposición de la materia orgánica, e igualmente contribuye a la detección de fuentes de contaminación (Fuentes & Massol Deyá, 2002).

Periodo de precipitación baja [≤ 100 mm]

El periodo de baja precipitación varió en 300 mm respecto al periodo de lluvia, en éste se realizó el tercer y cuarto muestreo, llevados a cabo los días 6 de febrero -con tiempo atmosférico soleado- y 13 de febrero de 2018 -en condiciones parcialmente nubladas-, respectivamente. Es importante resaltar que durante estos muestreos se observó una disminución en el caudal del cuerpo hídrico, así como disminución en los niveles de los parámetros fisicoquímicos medidos en campo, en comparación con la temporada anterior, realizada durante los meses de octubre y noviembre del año 2017. Se evidenció una reducción en la oxigenación del cuerpo hídrico, al reportar valores de 5,85 y 2,37 ppm en los últimos muestreos. Tal es el caso, de las estaciones 2 y 3 correspondientes al cuarto muestreo, que registraron valores de 2.42 y 2.37 ppm, que se encuentran por debajo del valor para agua cálida dulce de 4 ppm del decreto 1594 de 1984. Así mismo, el porcentaje de saturación bajó a niveles de 58,2 y 31,6 % en el 3er y 4to muestreo, y particularmente en la estación de muestreo 4. Intermedio 1, se registraron los valores más altos de este parámetro, 116,9 y 108,5 %, respectivamente.

Los datos obtenidos reflejan niveles bajos de oxígeno en el tramo de estudio del río Ocoa; sobre esto, referentes como Lozano et al. (2005), afirman que este parámetro debe mantenerse en un rango de 4 – 6 mg/L, valores inferiores afectan la reproducción de los peces y macroinvertebrados. A su vez, la baja concentración de oxígeno disuelto en el agua es contemplada, generalmente, como un indicador de alta contaminación, ya que demuestra la disminución en la presencia de organismos aerobios y la descomposición bacteriana de la materia orgánica (Ayora Cañada, 2010). Lo cual respalda lo apreciado en la *Tabla 8*, en donde para el cuarto muestreo se registraron los niveles más bajos de oxígeno, una vez el caño Maizaro -caracterizado por ser fuente receptora de vertimientos legales e ilegales de tipo doméstico-, desembocó en el río Ocoa.

La conductividad eléctrica, mantuvo rangos similares en estos últimos muestreos, con valores entre 107 y 283 $\mu\text{S}/\text{cm}$, los cuales pueden estar asociados a las altas concentraciones de compuestos orgánicos en el cuerpo hídrico, dado que sus moléculas no se disocian fácilmente, y por tanto, no son buenos transmisores de la corriente eléctrica (Fuentes & Massol Deyá, 2002).

Tabla 8.*Resultados de variables ambientales en el Río Ocoa para el periodo de precipitación baja*

Resultados de variables ambientales en el Río Ocoa para el periodo de precipitación baja													
Est.	A.C.A (m)	Tercer muestreo					Cuarto muestreo						
		T (°C)	O.D.		C.E. (µS/cm)	pH	Q (m³/s)	T (°C)	O.D.		C.E. (µS/cm)	pH	Q (m³/s)
			ppm	%					ppm	%			
1	14.8	26.5	6.59	58.2	119.6	7.39	2,03	28	7.9	105.3	250	7.76	2,03
2	28	27.4	5.85	76.5	221	7.4		28.3	2.42	32.5	283	7.25	
3	33	28.1	6.43	85.4	232	7.53		28.3	2.37	31.6	277	7.28	
4	20	26.6	8.74	116.9	223	7.84		27.4	8.3	108.5	239	7.79	
5	35	30.2	7.21	99.2	107	7.41		26.7	5.42	69.8	234	7.3	
6	33	30.4	7.3	100.8	206	7.44		26.9	4.59	59.3	262	7.23	
7	52	31	7.23	101.1	244	7.7		27.5	8.13	105.8	250	7.64	
8	32.5	26.6	6.14	68.5	229	7.39		26.6	5.42	69.3	230	7.91	
VP	-	-	4.0 ¹⁴	70 ¹⁵	1000 ¹⁶	4.5- 9.0 ¹⁴	-	-	4.0 ¹⁴	70 ¹⁵	1000 ¹⁶	4.5- 9.0	-

Nota: A.C.A: Ancho superficial del cuerpo de agua; T: Temperatura; O.D: Oxígeno disuelto; C.E: Conductividad eléctrica; Q: Caudal
 VP: Valores Permisibles por la normatividad Colombiana. Adaptado de Morales & Rojas, 2017

¹⁴ Art. 45 del Dc. 1594 de 1984. Criterios de calidad para agua cálida dulce para fines de preservación de fauna y flora.

¹⁵ Art. 42 y 43 del Dc. 1594 de 1984. Criterios de calidad para agua de uso recreativo de contacto primario y secundario

¹⁶ Art. 3. Res 2115 de 2007. Valor máximo aceptable para agua de consumo humano.

Finalmente, el pH se mantuvo en este periodo de precipitación baja, entre 7,23 y 7,8 unidades, es decir, dentro del rango permisible en aguas cálidas usadas para la preservación de la fauna y flora. En la **Tabla 8** es posible evidenciar la relación entre el pH y oxígeno disuelto, puesto que los mayores datos registrados para estos dos parámetros se presentaron en la misma estación de muestreo (Estación 4) 8.74 ppm y 116.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el 3er muestreo, así como, 8.3 ppm y 108.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para el 4to muestreo, ya que teóricamente, la conductividad se encuentra mediada por el pH, temperatura, cantidad de sales presentes y demás factores que puedan afectar la solubilidad de un soluto en el agua (Ayora Cañada, 2010).

Contraste de la concentración de As y Cd con la normatividad nacional e internacional

En relación a las concentraciones de arsénico y cadmio, en cada una de las estaciones de muestreo durante los periodos de precipitación estudiados, a continuación se muestran los resultados contrastados con la normatividad nacional y los límites recomendados por las entidades internacionales expertas.

Arsénico (As).

Normatividad nacional.

El contraste de las concentraciones de metales pesados con la normatividad colombiana se realizó mediante la valoración de los límites establecidos en los artículos 39, 40, 41 y 45 del Decreto 1594 de 1984 y en el artículo 8 y 37 del Decreto 475 de 1998.

Tabla 9.*Contraste de la concentración de Arsénico en época de alta precipitación con la normatividad Colombiana*

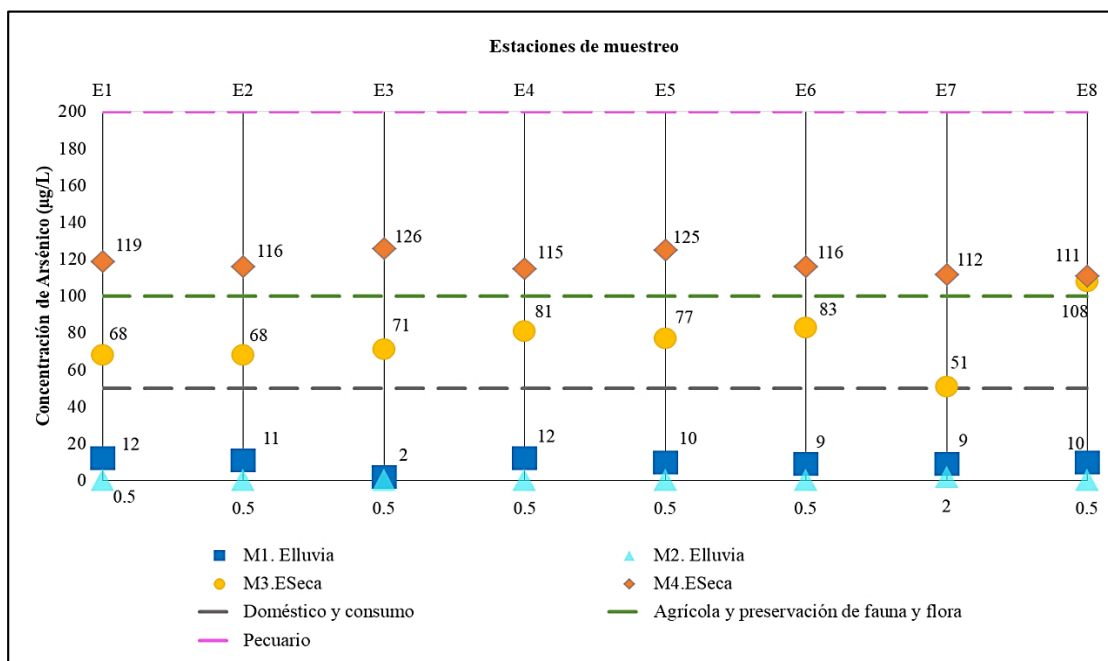
Est.	Arsénico														
	Temporada de alta precipitación														
	[As] P.M µg/L	Porcentaje que excede normatividad Colombiana (%)							[As] S.M µg/L	Porcentaje que excede normatividad Colombiana (%)					
		Decreto 1594 de 1984				Decreto 475 de 1998				Decreto 1594 de 1984				Decreto 475 de 1998	
		Art. 39	Art. 40	Art. 41	Art. 45	Art.8	Art. 37	Art . 39		Art. 40	Art. 41	Art. 45	Art. 8	Art. 37	
1	12					20		<1							
2	11					10		<1							
3	2					N.E		<1							
4	12					20		<1							
5	10	N.E	N.E	N.E	N.E	L.M.P	N.E	<1	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	
6	9					N.E		<1							
7	9					N.E		2							
8	10					L.M.P		<1							

Nota: P.M: Concentración primer muestreo; N.E: No excede; L.M.P: Límite máximo permisible; S.M: Concentración segundo muestreo.
Adaptado de Morales & Rojas, 2018

Tabla 10.*Contraste de la concentración de Arsénico en época de baja precipitación con la normatividad Colombiana*

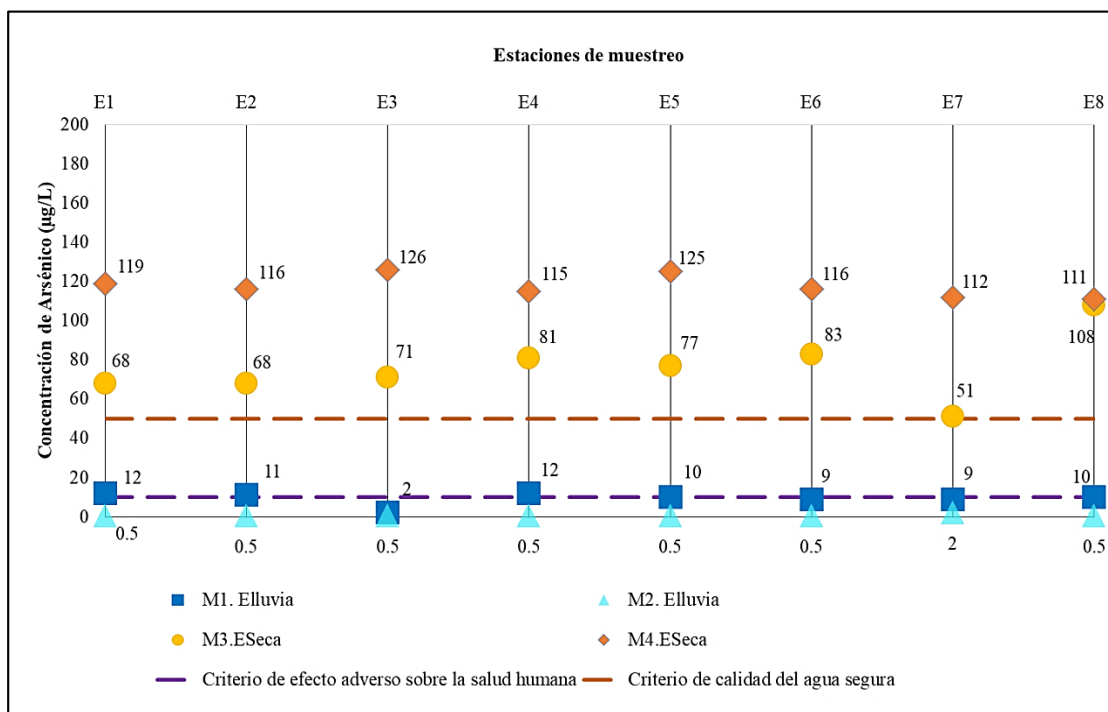
Est.	Arsénico													
	[As] T.M µg/L	Temporada de baja precipitación						[As] C.M µg/L	Temporada de alta precipitación					
		Porcentaje que excede normatividad Colombiana (%)							Porcentaje que excede normatividad Colombiana (%)					
		Decreto 1594 de 1984				Decreto 475 de 1998			Decreto 1594 de 1984				Decreto 475 de 1998	
		Art. 39	Art. 40	Art. 41	Art. 45	Art. 8	Art. 37		Art. 39	Art. 40	Art. 41	Art. 45	Art. 8	Art. 37
1	68	36				580		119	138	19		19	1090	
2	68	36				580		116	132	16		16	1068	
3	71	42				610		126	152	26		26	1160	
4	81	62	N.E	N.E	N.E	710	N.E	115	130	15	N.E	15	1050	N.E
5	77	54				670		125	150	25		25	1150	
6	83	66				730		116	132	16		16	1068	
7	51	2				410		112	124	12		12	1020	
8	108	116	8		8	980		111	122	11		11	1010	

Nota: T.M: Concentración tercer muestreo; N.E: No excede; C.M: Concentración cuarto muestreo. Adaptado de Morales & Rojas, 2018



Gráfica 1. Contraste entre las concentraciones de As y el Decreto 1594 de 1984. En la gráfica, los criterios, agrícola y preservación de fauna y flora, fueron agrupados debido a que establecen el mismo límite máximo permisible. Adaptado de Morales & Rojas, 2018

La Gráfica 1 contrasta las concentraciones de arsénico que se presentaron durante los cuatro muestreos con el Decreto 1594 de 1984, observando que los resultados obtenidos en época de baja precipitación (tercer y cuarto muestreo) no cumplen con los criterios de calidad para la destinación del agua para consumo humano y doméstico ($50 \mu\text{g/L}$) y, agrícola y preservación de fauna y flora ($100 \mu\text{g/L}$). Para el caso del tercer muestreo, los registros exceden entre un 2% - 116% el criterio de calidad para consumo humano y doméstico; y en un 8% en la estación 8 el criterio establecido para destinación agrícola y de preservación de fauna y flora. Las concentraciones que se presentaron durante el cuarto muestreo exceden en mayor medida los límites establecidos, debido a que superan entre 122% - 152% el criterio para consumo humano y doméstico y entre 11% - 26% el límite permisible para uso agrícola y para la preservación de fauna y flora.



Gráfica 2. Contraste entre las concentraciones de As y el Decreto 475 de 1998. A través de la gráfica es posible observar que las concentraciones de arsénico reportadas para el segundo muestreo son las únicas que no exceden ninguno de los límites establecidos por el Decreto 475 de 1998 (líneas discontinuas), mientras que los registros de los muestreos tres y cuatro exceden los dos criterios establecidos. Adaptado de Morales & Rojas, 2018

Respecto al Artículo 8 del Decreto 475 de 1998, el primer muestreo (temporada de alta precipitación) excede en un 20% en la estación 1 y 4, y en un 10% en la estación 2, el criterio de calidad para elementos y compuestos químicos que al sobrepasar los valores establecidos tienen reconocido efecto adverso sobre la salud humana ($10 \mu\text{g/L}$). Los resultados obtenidos en el tercer muestreo, superan entre un 410% - 980% el límite establecido como aquel que genera efecto adverso en la salud humana y entre 2% - 116% el criterio de calidad química del agua segura (Artículo 37), que corresponde a $50 \mu\text{g/L}$. Finalmente, las concentraciones reportadas para el cuarto muestreo exceden los criterios establecidos por el Artículo 8 entre 1010% - 1160% y el criterio de calidad química del agua segura entre 122% - 152%.

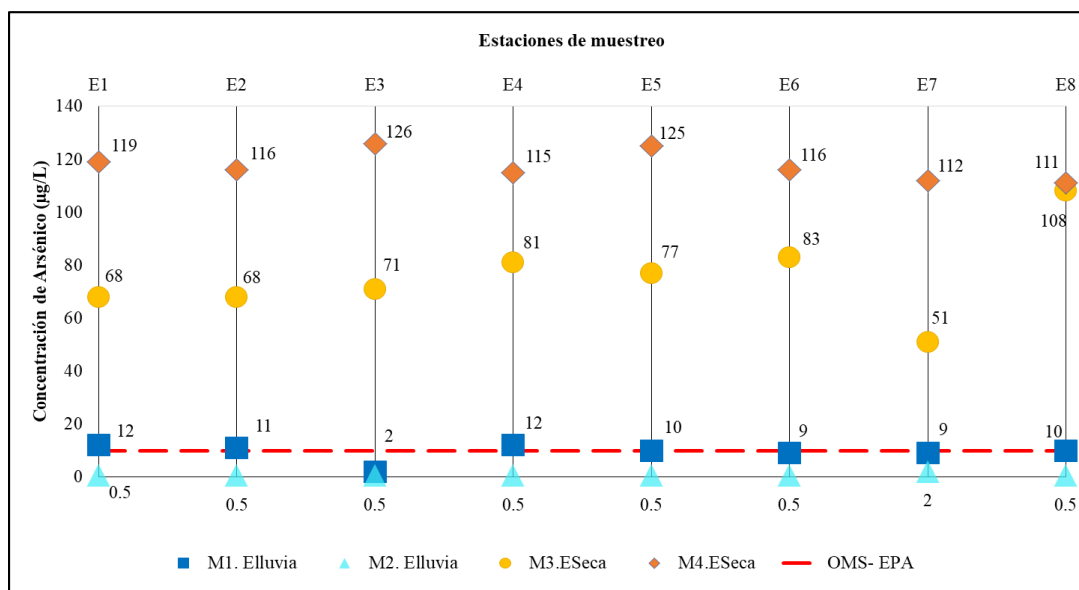
Normatividad internacional

Tabla 11.

Contraste de la concentración de Arsénico con la normatividad Internacional

Arsénico OMS y USEPA								
Est.	1er muestreo		2do muestreo		3er muestreo		4to muestreo	
	[As] (µg/L)	P. E. N (%)	[As] (µg/L)	P. E. N (%)	[As] (µg/L)	P. E. N (%)	[As] (µg/L)	P. E. N (%)
1	12	20	<1		68	580	119	1090
2	11	10	<1		68	580	116	1068
3	2	N.E	<1		71	610	126	1160
4	12	20	<1	N.E	81	710	115	1050
5	10	L.M.P	<1		77	670	125	1150
6	9	N.E	<1		83	730	116	1068
7	9	N.E	2		51	410	112	1020
8	10	L.M.P	<1		108	980	111	1010

Nota: P.E.N: Porcentaje que excede la norma; N.E: No excede; L.M.P: Límite máximo permisible. Adaptado de Morales & Rojas, 2018



Gráfica 3. Contraste entre las concentraciones de As y la normatividad internacional. De manera gráfica se dan a conocer los resultados de la concentración de arsénico en cada una de las estaciones durante los cuatro muestreos (línea continua), contrastados con el límite recomendado por la OMS y la EPA (línea discontinua), los cuales para el caso del arsénico tienen como valor 10 µg/L. Adaptado de Morales & Rojas, 2018

Como es posible evidenciar en la Gráfica 3, las concentraciones más bajas de arsénico en el cuerpo hídrico se presentaron durante los dos primeros muestreos, correspondientes a la época de alta precipitación. Para el caso del primer muestreo, la concentración más baja corresponde a la estación 3 (aguas abajo de la desembocadura del caño Maizaro), la cual reporta 2 µg/L, y las concentraciones más elevadas se presentaron en las estaciones 1 (caño Maizaro) y 4 (intermedio 1), con registro de 12 µg/L, seguidas de la estación 2 (aguas arriba de la desembocadura de caño Maizaro), con 11 µg/L, excediendo en un 20% y 10% el valor de referencia establecido por la OMS y la EPA. La gráfica que representa los datos del segundo muestreo, permite observar una concentración de 2 µg/L en la estación 7 (Intermedio 2) y en las siete estaciones restantes, concentraciones de As inferiores al límite de cuantificación del método (<1 µg/L) y al límite recomendado por la OMS y la EPA (10 µg/L).

En el caso de las estaciones 5 (Aguas arriba del vertimiento) y 8 (Puente Murujuy), la concentración registrada corresponde a 10 µg/L, dato que se encuentra sobre el valor de referencia de la OMS y la EPA, y en las estaciones 6 (Aguas abajo del vertimiento) y 7 (Intermedio 2) no se supera el valor de referencia, ya que presentaron una concentración de 9 µg/L. Sin embargo, las cuatro estaciones ya mencionadas no pueden ser consideradas como aquellas que cumplen con la normatividad internacional, debido a que la OMS considera 10 µg/L como un valor provisional, debido a la existencia de incertidumbre científica, es decir, aún se desconoce la concentración mínima en la cual el arsénico empieza a generar efectos y/o daños en la salud de las personas.

Finalmente, durante los muestreos realizados en la temporada de baja precipitación, las concentraciones de arsénico en la totalidad de las estaciones excedieron entre 410% - 1160% los valores de referencia de OMS y EPA, detectando para el tercer muestreo, la concentración más baja en la estación 7 con 51 µg/L (410%) y la más alta en la estación 8, con 108 µg/L (980%), y para el cuarto muestreo, concentraciones que exceden los 100 µg/L en las ocho estaciones de muestreo, reportando en las estaciones 3 y 5 cuyas concentraciones corresponden a 126 µg/L (1160%) y 125 µg/L (1150%) respectivamente.

Cadmio (Cd).***Normatividad nacional.***

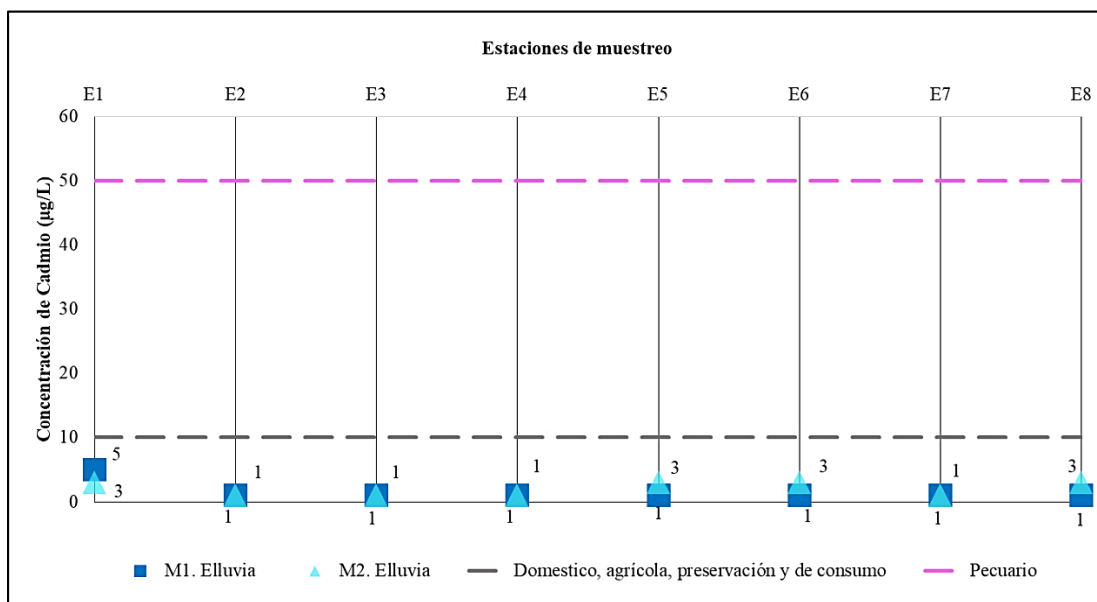
Para efectos del contraste de las concentraciones de cadmio con la normatividad nacional, no se representará en tablas ni gráficamente los resultados obtenidos para los muestreos tres y cuatro, correspondientes al periodo de baja precipitación, debido a que se encuentran por debajo del límite de detección del método.

Tabla 12.

Contraste de la concentración de cadmio en época de alta precipitación con la normatividad Colombiana

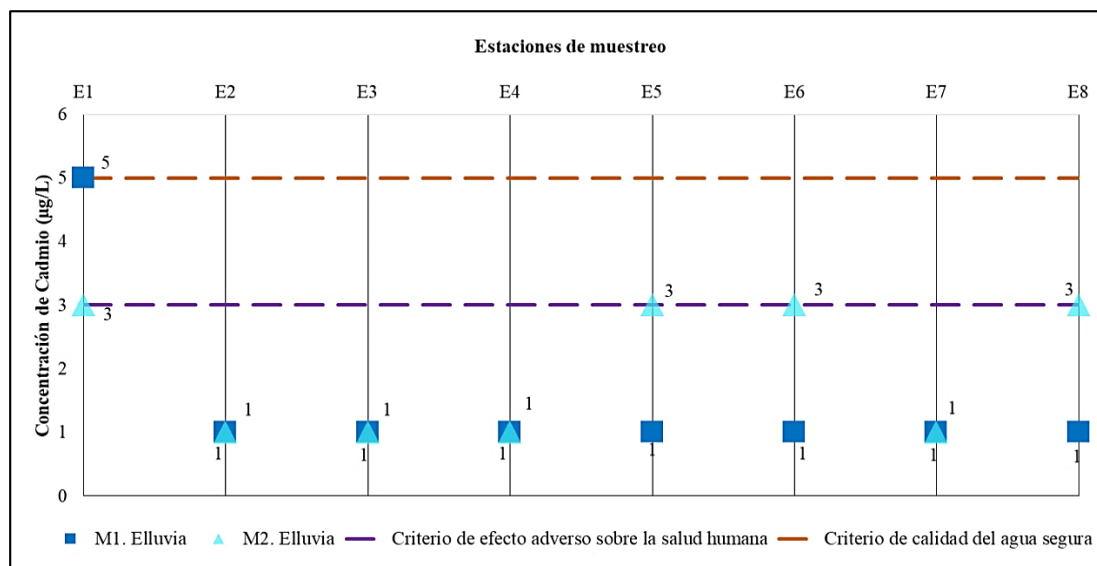
Est	Cadmio													
	Temporada de alta precipitación													
	[Cd] P.M µg/L	Porcentaje que excede normatividad Colombiana (%)						[Cd] S.M µg/L	Porcentaje que excede normatividad Colombiana (%)					
		Decreto 1594 de 1984				Decreto 475 de 1998			Decreto 1594 de 1984				Decreto 475 de 1998	
		Artículos				Artículos			Artículos				Artículos	
	39	40	41	45	8	37		39	40	41	45	8	37	
1	5					66,7	L.M.P	3					L.M.P	
2	<2							<2					N.E	
3	<2							<2					N.E	
4	<2							<2					N.E	
5	<2	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	3	N.E	N.E	N.E	N.E	L.M.P	N.E
6	<2							3					L.M.P	
7	<2							<2					N.E	
8	<2							3					L.M.P	

Nota: P.M: Primer muestreo; P.E.N: Porcentaje que excede la norma; N.E: No excede; L.M.P: Límite máximo permisible; S.M: Segundo muestreo. Adaptado de Morales & Rojas, 2018



Gráfica 4. Contraste entre las concentraciones de Cd y el Decreto 1594 de 1984. Para el caso de la temporada de alta precipitación, las concentraciones de cadmio se encontraron por debajo de los límites del Decreto 1594 de 1984. Adaptado de Morales & Rojas, 2018

La Gráfica 4 permite identificar que las concentraciones de cadmio del primer y segundo muestreo, no exceden en ninguna de las ocho estaciones los límites máximos permisibles establecidos en el Decreto 1594 de 1984.



Gráfica 5. Contraste entre las concentraciones de Cd y el Decreto 475 de 1998. En la gráfica se presentan los resultados de las concentraciones de Cd para el primer y segundo muestreo (líneas continuas), frente a los límites máximos permisibles establecidos en los artículos 8 y 37 del Decreto 475 de 1998 (líneas discontinuas). Adaptado de Morales & Rojas, 2018

A partir de la representación Gráfica 5 de las concentraciones de cadmio para la temporada de alta precipitación frente al Decreto 475 de 1998 (Gráfica 4), es posible observar que en el primer muestreo, específicamente en la estación 1, correspondiente a caño Maizaro, se supera en un 66,7% el criterio de calidad para elementos y compuestos químicos que al sobrepasar los valores establecidos tienen reconocido efecto adverso sobre la salud humana (3 µg/L) y a su vez, en la misma estación, la concentración alcanza el valor del criterio de calidad química del agua segura, correspondiente a 5 µg/L. Finalmente, los resultados obtenidos en el segundo muestreo, si bien no superan ninguno de los dos criterios mencionados, en las estaciones 1, 5 y 6, alcanzan la concentración definida como límite permisible reconocido por causar efecto adverso sobre la salud humana.

Normatividad internacional.

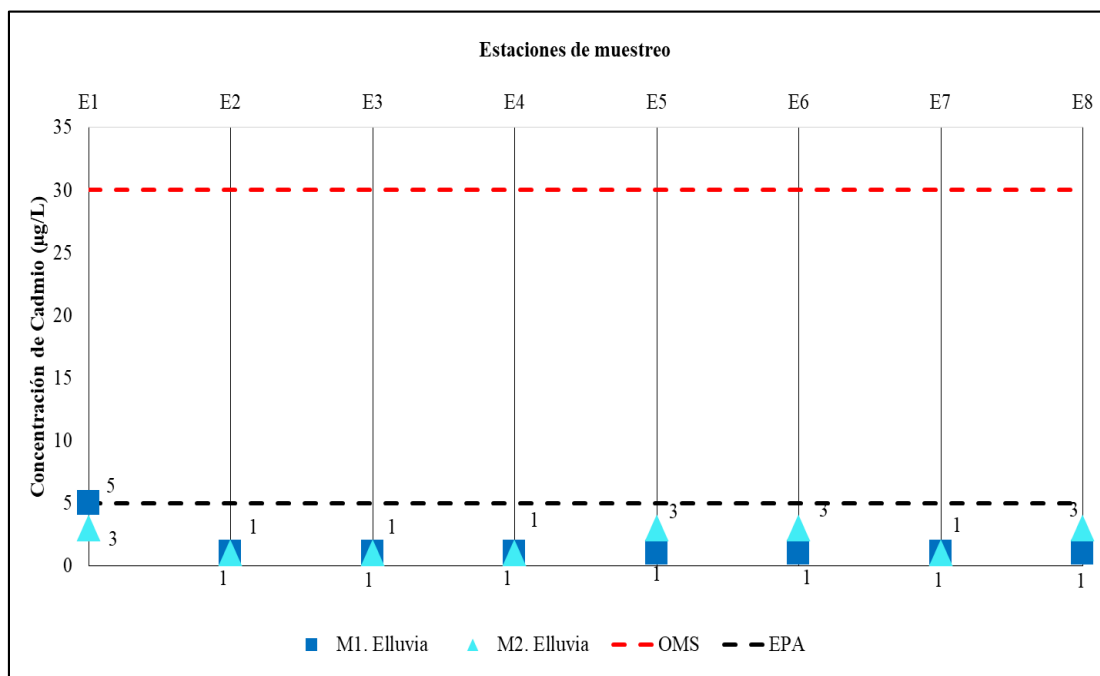
Para el caso de la investigación no se presenta el contraste de la concentración de cadmio obtenida durante la temporada de baja precipitación, correspondiente a los muestreos tres y cuatro, debido a que las concentraciones en los dos muestreos y en las ocho estaciones, al ser < 2 µg/L (por debajo del límite de detección del método), no superan ninguno de los valores recomendados por la OMS y la EPA.

Tabla 13.

Contraste de la concentración de Cadmio en época de alta precipitación con la normatividad internacional.

Cadmio OMS y USEPA				
Estación	1er muestreo		2do muestreo	
	[Cd] (µg/L)	P. E. N (%)	[Cd] (µg/L)	P. E. N (%)
1	5	L.M.P	3	N.E
2	<2		<2	
3	<2		<2	
4	<2		<2	
5	<2	N.E	3	
6	<2		3	
7	<2		<2	
8	<2		3	

Nota: P.E.N: Porcentaje que excede la norma; N.E: No excede; L.M.P: Límite máximo permisible. Adaptado de Morales & Rojas, 2018



Gráfica 6. Contraste entre las concentraciones de Cd y la normatividad internacional. La gráfica permite observar que durante la temporada de alta precipitación, la estación 1 –caño Maizaro- es la única que reporta concentraciones durante los dos muestreos, siendo en el primer muestreo donde se excede en límite máximo permisible de la EPA (línea discontinua). Adaptado de Morales & Rojas, 2018

En la Gráfica 6 se presentan claramente los resultados obtenidos para cadmio durante dos muestreos. A través de la figura, es posible observar que las concentraciones más altas se reportaron durante la temporada de precipitación alta, registrando el valor más elevado en la estación 1, durante el primer muestreo, con una concentración de 5 µg/L, la cual también corresponde al valor de referencia establecido por la EPA. Para el caso del segundo muestreo el reporte más alto que es de 3 µg/L, se presentó en las estaciones 1, 5, 6 y 8, observando que ninguna de las concentraciones excede los límites de referencia de OMS y EPA.

Relaciones estadísticas entre la concentración de As y Cd y las variables ambientales

Con el fin de evaluar la correlación entre las variables ambientales y la concentración de los metales pesados arsénico y cadmio, y teniendo en cuenta la cantidad de datos obtenidos¹⁷, se aplicaron pruebas de correlación estadística de Pearson y Spearman a las variables pH,

¹⁷ Las pruebas de correlación de Pearson y Spearman fueron seleccionadas para el análisis estadístico debido a que eran las que mejor se adaptaban al tamaño de la base de datos, dado que por el número de datos no era posible emplear un estadístico más robusto cuyo resultado fuera estadísticamente significativo.

conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, temperatura, concentración de arsénico y cadmio en temporada de alta y baja precipitación.

Por otra parte, mediante la prueba estadística T-student, fue posible identificar estadísticamente la variación de la concentración de arsénico en cada uno de los dos muestreos que comprenden las temporadas de alta y baja precipitación.

Para el desarrollo de la investigación no se realizó un manejo estadístico a la variable caudal y concentración de cadmio en época seca, debido a que en las ocho estaciones de muestreo su valor se mantuvo constante, lo cual en términos estadísticos representa una varianza igual a cero, es decir, no permite la ejecución de pruebas.

Pruebas de correlación.

Las pruebas de correlación de Pearson y Spearman se aplicaron a la totalidad de los datos obtenidos en los cuatro muestreos, exceptuando aquellos que estuvieron por debajo del límite de detección, de modo que se identificaran las relaciones lineales y no lineales significativas. Para la investigación se establecieron niveles de confianza y significación de 95% y ($p < 0,05$), respectivamente.

Arsénico

El coeficiente Pearson, permitió identificar cuatro correlaciones entre las concentraciones de As y las variables ambientales pH, oxígeno disuelto, porcentaje de saturación de oxígeno y temperatura del agua, Tabla 14.

Tabla 14.*Coeficiente de correlación lineal Pearson para los resultados de arsénico*

		As (µg/L)	C.E (µS)	O.D (ppm)	O.D (%)	T (°C)	pH	A.C.A (m)
As (µg/L)	Correlación de Pearson	1	-,317	-,752**	-,721**	-,482*	,480*	-,215
	Sig. (bilateral)		,122	,000	,000	,015	,015	,303
	N	25	25	25	25	25	25	25
C.E (µS)	Correlación de Pearson	-,317	1	,206	,220	,166	,013	,058
	Sig. (bilateral)	,122		,324	,292	,428	,951	,784
	N	25	25	25	25	25	25	25
O.D (ppm)	Correlación de Pearson	-,752**	,206	1	,963**	,344	-,040	,074
	Sig. (bilateral)	,000	,324		,000	,092	,851	,724
	N	25	25	25	25	25	25	25
O.D (%)	Correlación de Pearson	-,721**	,220	,963**	1	,442*	-,042	,161
	Sig. (bilateral)	,000	,292	,000		,027	,844	,442
	N	25	25	25	25	25	25	25
T (°C)	Correlación de Pearson	-,482*	,166	,344	,442*	1	-,104	,576**
	Sig. (bilateral)	,015	,428	,092	,027		,621	,003
	N	25	25	25	25	25	25	25
pH	Correlación de Pearson	,480*	,013	-,040	-,042	-,104	1	-,104
	Sig. (bilateral)	,015	,951	,851	,844	,621		,621
	N	25	25	25	25	25	25	25
A.C.A (m)	Correlación de Pearson	-,215	,058	,074	,161	,576**	-,104	1
	Sig. (bilateral)	,303	,784	,724	,442	,003	,621	
	N	25	25	25	25	25	25	25

**. La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

*. La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

Nota: Resultados del estadístico del coeficiente de correlación de Pearson para arsénico. Adaptado de “Software IBM SPSS Statistics”; por Morales & Rojas, 2018

La correlación lineal (r) estadísticamente significativa, débil, directamente proporcional y con nivel de significancia (p) adecuado al 0,05 ($r = 0,480$; $p = 0,015$), entre la concentración de arsénico y el pH, sugiere que las concentraciones más altas de arsénico ocurren en los valores más elevados de pH, lo cual puede atribuirse al efecto que llega a tener esta variable en la movilidad del metaloide, debido a la sensibilidad que posee para movilizarse en valores de pH que oscilan entre 6,7 – 8,5 (Lillo, 2007). En condiciones de pH neutro o tendiendo a la alcalinidad, como es el caso específico de los resultados obtenidos durante la investigación, el arsénico tiende a estar presente en aguas naturales, cuyo rango de pH está entre (6,5 – 8,5), sobre todo en forma inorgánica como As (V) y As (III) (Fernández, Parada, et al., 2005; S. Smedley & Kinniburgh, 2001).

Las correlaciones lineales estadísticamente significativas, moderadamente fuertes, inversamente proporcionales y con nivel de significancia (p) adecuado tanto al 0,05 como al 0,01 ($r = -0,752$; $p = 0,001$), ($r = -0,721$; $p = 0,001$), identificadas entre la concentración de arsénico, el oxígeno disuelto y el porcentaje de saturación de oxígeno, respectivamente, están relacionadas con la interacción agua-fase sólida que controla la movilización del As en el agua y la disposición de oxígeno en el medio acuoso.

El oxígeno disuelto en un cuerpo hídrico da cuenta del contenido de materia orgánica a través de una relación inversa, es decir, ante una mayor presencia de materia orgánica, los microorganismos encargados de su descomposición requieren un mayor consumo de oxígeno y por ende la disponibilidad de oxígeno en el agua será menor (The California Water Boards. State Water Resources Control Board, 2010a). En este sentido, al presentarse niveles bajos de Oxígeno disuelto, es de esperarse concentraciones significativas de materia orgánica, en las que se favorece la adsorción de las formas de arsénico As (III) y As (V) (Bunduschuh, Pérez Carrera, & Litter, 2013). Esta interacción química es común en la mayor parte de los metales traza, y, genera posteriormente la precipitación del elemento y su transporte a sedimentos y agua subterránea (Bunduschuh et al., 2013). Lo anterior es consecuente con lo expresado por Bunduschuh, Pérez Carrera, & Litter (2013) en relación a que la movilidad del arsénico está controlada principalmente por la adsorción, la formación de precipitados y enlaces en superficies sólidas.

Para el caso de la temperatura, se observó una correlación lineal significativa, débil e inversamente proporcional, con las concentraciones de arsénico ($r = -0,482$; $p = 0,015$), esta correlación se presenta por la influencia que tiene la temperatura en los procesos de adsorción y coprecipitación de los metales pesados (Lillo, 2007). Aunque se aclara que, para el caso específico del río Ocoa, la disminución en la concentración de arsénico no es altamente dependiente de la temperatura del agua, ni el As tiene efecto sobre el cambio de la temperatura para el volumen de caudal del cuerpo hídrico. Debido a que estos cambios en los registros del metaloide están principalmente influenciados por la dilución de la concentración producto del aumento de la masa de agua durante el periodo de alta precipitación (Geen, 1998).

Tabla 15.*Coeficiente de correlación no lineal Spearman para los resultados de arsénico*

		As (µg/L)	C.E (µS)	O.D (ppm)	O.D (%)	T (°C)	pH	A.C.A (m)
Rho de Spearman	As (µg/L)	1,000	,334	-,781**	-,725**	-,429*	,394	-,255
	Sig. (bilateral)	.	,103	,000	,000	,032	,051	,219
	N	25	25	25	25	25	25	25
C.E (µS)	Coeficiente de correlación	,334	1,000	-,203	-,120	-,111	,203	-,049
	Sig. (bilateral)	,103	.	,330	,568	,596	,331	,817
	N	25	25	25	25	25	25	25
O.D (ppm)	Coeficiente de correlación	-,781**	-,203	1,000	,965**	,333	-,203	,111
	Sig. (bilateral)	,000	,330	.	,000	,103	,330	,597
	N	25	25	25	25	25	25	25
O.D (%)	Coeficiente de correlación	-,725**	-,120	,965**	1,000	,399*	-,158	,152
	Sig. (bilateral)	,000	,568	,000	.	,048	,450	,469
	N	25	25	25	25	25	25	25
T (°C)	Coeficiente de correlación	-,429*	-,111	,333	,399*	1,000	-,110	,608**
	Sig. (bilateral)	,032	,596	,103	,048	.	,600	,001
	N	25	25	25	25	25	25	25
pH	Coeficiente de correlación	,394	,203	-,203	-,158	-,110	1,000	-,072
	Sig. (bilateral)	,051	,331	,330	,450	,600	.	,732
	N	25	25	25	25	25	25	25
A.C.A (m)	Coeficiente de correlación	-,255	-,049	,111	,152	,608**	-,072	1,000
	Sig. (bilateral)	,219	,817	,597	,469	,001	,732	.
	N	25	25	25	25	25	25	25

Nota: Resultados del estadístico del coeficiente de correlación no lineal de Spearman para arsénico. Adaptado de “Software IBM SPSS Statistics”; por Morales & Rojas, 2018

Con el fin de corroborar las correlaciones identificadas a través del coeficiente de correlación lineal de Pearson, se realizó la correlación no lineal Spearman, a través del cual, como se observa en la Tabla 15, fue posible obtener tres de las cuatro correlaciones ya mencionadas, correlación no lineal inversa moderadamente fuerte entre el arsénico y el oxígeno disuelto ($r = -0,781$; $p = 0,001$) y el porcentaje de saturación de oxígeno ($r = -0,725$; $p = 0,001$) y una correlación no lineal inversa y débil entre As y temperatura del agua ($r = -0,429$; $p = 0,032$). Se descarta la correlación no lineal con el pH, que incluso a través de la prueba Pearson (lineal) es significativa-débil.

Cadmio.

Al igual que en el caso del metaloide, las relaciones estadísticas entre el cadmio y las variables ambientales fueron identificadas a través del coeficiente de correlación lineal Pearson, el cual

reconoce tres correlaciones significativas entre el metal y el oxígeno disuelto, el porcentaje de saturación de oxígeno y la conductividad eléctrica.

Tabla 16.

Coeficiente de correlación lineal Pearson para los resultados de cadmio

		Cd (µg/L)	C.E (µS)	O.D (ppm)	O.D (%)	T (°C)	pH	A.C.A (m)
Cd (µg/L)	Correlación de Pearson	1	-,930*	-,957*	-,922*	-,632	,823	-,486
	Sig. (bilateral)		,022	,011	,026	,253	,087	,406
	N	5	5	5	5	5	5	5
C.E (µS)	Correlación de Pearson	-,930*	1	,843	,723	,302	-,718	,185
	Sig. (bilateral)	,022		,073	,168	,621	,172	,766
	N	5	5	5	5	5	5	5
O.D (ppm)	Correlación de Pearson	-,957*	,843	1	,960**	,713	-,826	,429
	Sig. (bilateral)	,011	,073		,010	,177	,085	,471
	N	5	5	5	5	5	5	5
O.D (%)	Correlación de Pearson	-,922*	,723	,960**	1	,869	-,799	,657
	Sig. (bilateral)	,026	,168	,010		,056	,105	,228
	N	5	5	5	5	5	5	5
T (°C)	Correlación de Pearson	-,632	,302	,713	,869	1	-,643	,845
	Sig. (bilateral)	,253	,621	,177	,056		,242	,072
	N	5	5	5	5	5	5	5
pH	Correlación de Pearson	,823	-,718	-,826	-,799	-,643	1	-,424
	Sig. (bilateral)	,087	,172	,085	,105	,242		,477
	N	5	5	5	5	5	5	5
A.C.A (m)	Correlación de Pearson	-,486	,185	,429	,657	,845	-,424	1
	Sig. (bilateral)	,406	,766	,471	,228	,072	,477	
	N	5	5	5	5	5	5	5

*. La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

**. La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

Nota: Resultados del estadístico del coeficiente de correlación de Pearson para cadmio. Adaptado de “Software IBM SPSS Statistics”; por Morales & Rojas, 2018.

Para el caso del cadmio con el oxígeno disuelto y el porcentaje de saturación de oxígeno, la correlación lineal identificada a través de la prueba de Pearson es fuerte o excelente, inversamente proporcional y significativa al nivel 0,05 ($r = -0,957$; $p = 0,011$), ($r = -0,922$; $p = 0,026$) respectivamente, lo cual indica que las concentraciones más altas de cadmio se presentaron en los registros más bajos de porcentaje de saturación de oxígeno, escenario posiblemente mediado por la influencia de la materia orgánica (relacionada inversamente con el oxígeno disuelto) sobre algunos metales pesados, dentro de estos el cadmio, debido a que algunos metales muestran una alta afinidad por la materia orgánica (tanto sólida como disuelta),

de modo que, la materia orgánica disuelta puede alterar la movilidad geoquímica por formación de complejos.

Por tal motivo la capacidad de complejarse de los iones metálicos en las aguas de los ríos depende entre otras, de la materia orgánica presente y de condiciones ambientales propicias para experimentar la deposición y removilización de metales traza, a través de la formación de sulfuros, adsorción, condiciones redox, formación de complejos orgánicos y degradación biológica (Bargiela & Iorio, 2010). Por lo tanto, y de acuerdo a lo observado por Casares (2015), la reducción de la biodisponibilidad del cadmio por materia orgánica en solución se observaría a concentraciones de cadmio menores a 10 $\mu\text{g/L}$, rango en el cual se encuentran las concentraciones de Cd reportadas por la presente investigación.

De igual forma, se identificó una correlación lineal fuerte o excelente, inversa y significativa al nivel 0.05 ($r = -0,930$, $p = 0,022$) entre la concentración de cadmio y la conductividad eléctrica. La cual puede tener como principal causa la influencia de la precipitación, que en el caso de la conductividad se ve disminuida por efecto de la dilución de las sales presentes en el cuerpo de agua (Ruiz, 2008); por el contrario el cadmio, al ser un metal que se adsorbe y sedimenta, su concentración aumenta durante periodos de lluvia que generan incrementos de caudal y turbulencia, fenómenos físicos que favorecen la resuspensión del contaminante en la columna de agua (Buenfil & Flores, 2007).

Prueba t-Student para muestras relacionadas

Si bien los reportes de cadmio no pudieron ser ingresados para el desarrollo de la prueba t-Student, las concentraciones del metal presentan una relación directa con el nivel de precipitación, debido a que los reportes más altos (5 $\mu\text{g/L}$ y 3 $\mu\text{g/L}$) fueron detectados durante los muestreos realizados en el periodo de alta precipitación. Lo cual se asocia a los procesos de resuspensión del metal debido al incremento en el caudal, y la consecuente turbulencia que remueve el sedimento del cuerpo hídrico y transporta el metal a la columna de agua (Buenfil & Flores, 2007).

La comparación de las temporadas de precipitación se llevó a cabo a través de los cuatro muestreos realizados, mediante la siguiente agrupación en pares:

Par 1: muestreo 1 vs muestreo 3

Par 2: muestreo 1 vs muestreo 4

Par 3: muestreo 2 vs muestreo 3

Par 4: muestreo 2 vs muestreo 4

Para la prueba t-Student, se planteó como hipótesis nula (H_0) que la concentración de As no varía con la temporada de precipitación y como hipótesis alterna (H_a) que la concentración de As varía con la temporada de precipitación, es decir, H_0 asume que no existe diferencia de medias entre los grupos. El nivel de confianza y significación establecido fue de 95% y ($p < 0,05$) respectivamente.

Tabla 17.*Prueba t-Student para muestras relacionadas para As*

		Diferencias relacionadas				t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia				
					Inferior				Superior
Par 1	Concentración de Arsénico (µg/L) A.P (muestreo 1) - Concentración de Arsénico (µg/L) B.P (muestreo 3)	-66,5000	16,3095	5,7663	-80,1351	-52,8649	-11,533	7	,000
Par 2	Concentración de Arsénico (µg/L) A.P (muestreo 1) - Concentración de Arsénico (µg/L) B.P (muestreo 4)	-108,1250	7,6986	2,7219	-114,5612	-101,6888	-39,725	7	,000
Par 3	Concentración de Arsénico (µg/L) A.P (muestreo 2) - Concentración de Arsénico (µg/L) B.P (muestreo 3)	-75,1875	16,7053	5,9062	-89,1535	-61,2215	-12,730	7	,000
Par 4	Concentración de Arsénico (µg/L) A.P (muestreo 2) - Concentración de Arsénico (µg/L) B.P (muestreo 4)	-116,8125	5,7628	2,0375	-121,6303	-111,9947	-57,333	7	,000

Nota: Resultados la prueba t-Student para muestras relacionadas con las concentraciones de arsénico. Adaptado de “Software IBM SPSS Statistics”; por Morales & Rojas, 2018.

Como resultado de la prueba t, se obtuvo una significación en los cuatro pares de $p < 0,001^{18}$, y una diferencia de medias desde 66,5 $\mu\text{g/L}$ hasta 116.8 $\mu\text{g/L}$; lo cual significa que al encontrarse p por debajo del límite establecido ($p < 0,05$) se rechaza H_0 y se acepta H_a , de modo que, estadísticamente si existe una diferencia de medias entre los pares y por tanto, la concentración de As varía con la temporada de precipitación.

¹⁸ Se representa como 0.001 debido a que no es correcto escribir 0.000 ya que de esta forma se estaría indicando un resultado imposible, por ende una probabilidad nula (Cobo et al., 2014).

La variación de la concentración de arsénico con la temporada de alta y baja precipitación pueden obedecer a una variación en el caudal y ancho del cuerpo de agua en el río Ocoa, producto de la ocurrencia de precipitaciones, las cuales para el caso puntual del municipio de Villavicencio, durante el segundo semestre del año, se presentaron con mayor intensidad en los meses de octubre y noviembre del 2017 (época de lluvia) y con menor frecuencia e intensidad durante la época seca, comprendida también por el mes de febrero -periodos temporales en los que se llevó a cabo los muestreos del presente estudio-; reportando promedios históricos mensuales de precipitación y caudales aproximados¹⁹ de 13,82 mm y 6,96 m³/s para octubre, 10,62 mm y 5,52 m³/s en noviembre y 3,47 mm y 2,03 m³/s para febrero.

Debido a la relación que existe entre las variables morfométricas mencionadas y la concentración de sustancias contaminantes, cuanto mayor o menor sea el caudal y el ancho del cuerpo hídrico, de manera proporcional será el impacto de la contaminación, puesto que en temporada de lluvia, con el incremento del volumen de agua, se favorece la dilución y movilidad de los metales en el cuerpo hídrico (Geen, 1998) y el transporte de algunos contaminantes, como por ejemplo, los metales pesados en el sedimento suspendido, que se incrementa cuando los períodos de flujo de agua de un río son altos (Garbarino et al., 1995; Gómez, Villalba, Acosta, Castañeda, & Kamp, 2004).

Es relevante resaltar que la concentración del arsénico en aguas naturales es muy variable y depende de las formas del metaloide en el suelo local (Alarcón, Leal, Miranda, Benavides, & Martín, 2014). Particularmente en Latinoamérica, la presencia de arsénico en aguas superficiales y subterráneas es de origen natural y está asociada al volcanismo terciario y cuaternario desarrollado en la Cordillera de Los Andes (proceso que aún continúa), y proviene de la disolución de minerales, la erosión y la desintegración de rocas (Castro, 2006; Fernández, Galindo, et al., 2005; Muñoz & Aguirre, 2014). Tal es el caso de Chile, con características de suelos Entisoles y Oxisoles (Hepp & Stolpe, 2014) similares a los de esta zona de estudio del presente proyecto, se han presentado en el Desierto de Atacama y parte de la Cordillera Andina, concentraciones de arsénico en el agua, en rangos entre 200 y 900 µ/L. Por otra parte, en

¹⁹ Los caudales aproximados que se mencionan fueron calculados a través de un modelo de predicción a través de una regresión polinómica, a partir del uso de registros históricos de precipitación y caudal del IDEAM.

Argentina el origen del arsénico en agua subterránea se asocia principalmente a la actividad volcánica de los Andes, reportando concentraciones entre 10 μL hasta 5.000 μL . En países como Bolivia y Perú las concentraciones de arsénico en agua superficial se encuentran en rangos de 10 μL a 2460 μL (en zonas sin actividades antrópicas) y de 200 μL a 400 μL (cuencas de los ríos Locumba y Rimac), respectivamente (Martín et al., 2016). De acuerdo a lo anterior, es de esperarse que en el río Ocoa estas situaciones también pueda deberse a causas naturales como lo presentado en estas investigaciones, asociadas a la geografía y a las características del suelo, en donde sin intervención antrópica se han presentado concentraciones incluso hasta de 5.000 μL .

Por otra parte, otros fenómenos o factores que pueden generar fluctuaciones en las concentraciones de arsénico entre la temporada de alta y baja precipitación, afectar la química del metaloide y por tanto, su comportamiento en fase acuosa y fase agua-sólido, son los procesos de físico-químicos de intercambio iónico, adsorción/desorción, estos últimos mediados por el potencial redox, el pH y la presencia de iones competitivos, debido a que variaciones en el potencial redox o del pH pueden provocar la desorción de arsénico, y procesos de precipitación/disolución, especialmente disolución reductiva de óxidos y oxihidróxidos de hierro, controlados por el pH, la temperatura, el potencial redox y la concentración de otras especies acuosas. (Alarcón et al., 2014; Lillo, 2007; Sharma & Sohn, 2009).

Finalmente, los resultados obtenidos sobre la presencia de los contaminantes y su relación con variables ambientales, permiten aprobar la hipótesis planteada de que las concentraciones de arsénico y cadmio, varían según las condiciones ambientales en el tramo a evaluar del río Ocoa, sobrepasando los límites máximos permisibles establecidos por la norma colombiana (1090% para Arsénico y 66,7% para Cadmio) y los estándares internacionales (1090% para Arsénico). La variable con mayor efecto sobre concentración y distribución de los metales en el cuerpo hídrico es la precipitación, con correlación inversamente proporcional con el arsénico y directamente proporcional con el cadmio.

Análisis espacial de la concentración de arsénico y cadmio en el área de estudio

La digitalización de los datos obtenidos como resultado de la cuantificación de arsénico y cadmio, se realizó a través de herramientas de Sistemas de Información Geográfica (SIG), las cuales permitieron reflejar la variación espacial de la concentración de estos contaminantes en

cada una de las estaciones de muestreo, reconocer la dinámica de los mismos para los periodos de alta y baja precipitación y a su vez, frente a las posibles fuentes de contaminación.

Las fuentes de contaminación identificadas se describen a continuación:

- Vertimiento de la industria petrolera, producto de las actividades de extracción de hidrocarburos y estaciones de bombeo para poliductos y gasoductos (CORMACARENA, 2011a). La descarga es difusa o indirecta,, dado que la tubería cambió de ser superficial a sub-superficial, a partir del reconocimiento en campo y de acuerdo a declaraciones de habitantes del sector.
- Vertimientos de aguas lluvias, residuales y combinadas, así como el sedimento por escorrentía, realizados por la Empresa de Servicios Públicos del Meta (EDESA) y Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Villavicencio (EAAV) (E.A.A.V., 2009), los cuales si bien no son realizados sobre el tramo en estudio del río Ocoa, corresponden a descargas directas e indirectas al cuerpo hídrico y sus afluentes, por tanto, representan un aporte importante de carga contaminante.

Dentro de los principales tributarios se encuentran: caño Pendejo, caño Grande, Siete vueltas, Tigre, Rosablanca, Buque, La cuerera, Maizaro, caños Negros, Lapa y Piñalito, siendo éstos últimos cuatro los que presentan incidencia directa sobre el tramo de estudio. Particularmente, el caño Maizaro es el receptor de 64 vertimientos líquidos durante su recorrido por el casco urbano de Villavicencio, representando el 58% del total de las descargas de agua residual sobre la cuenca principal (CORMACARENA, 2011c), de los cuales se resaltan los ubicados en el barrio Porvenir, sector caracterizado por el comercio automotriz, ya que genera un aporte de gasolina y demás derivados del petróleo que contienen trazas de metales pesados (Bravo, 2007).

En este sentido, los afluentes del río Ocoa son de importancia en la influencia sobre la presencia de los metales, ya que reciben la descarga de aguas residuales domésticas e industriales los cuales corresponden a más de 200 puntos de descarga en gran parte de la ciudad (Gonzales Archila, 2014), la inadecuada disposición de los residuos sólidos y el desarrollo de actividades como el lavado de tractocamiones, lo cual implica la contaminación del efluente con crudo de

petróleo y gasolina, que genera un aporte de compuestos químicos con contenidos de metales pesados, tales como, los que son objeto de estudio en esta investigación (Bravo, 2007).

Una vez identificadas las posibles fuentes de contaminación, se analiza la distribución espacial de la concentración del arsénico y cadmio durante los periodos de alta y baja precipitación, tal como se presenta a continuación.

Distribución espacial de arsénico en periodo de precipitación alta

La distribución espacial del arsénico para el periodo de alta precipitación (Anexo B) presentó una marcada heterogeneidad entre el primer y segundo muestreo (As 1 y As 2), dado que pasó de reportar valores entre los 2 a 12 $\mu\text{g/L}$, a presentar valores por debajo del límite de detección del método de cuantificación, es decir, menor a 1 $\mu\text{g/L}$, en cada una de las estaciones de muestreo.

Durante el primer muestreo, la distribución del arsénico a lo largo de las estaciones, se mostró cercana al valor promedio (8,13 $\mu\text{g/L}$), a excepción de la concentración reportada en la estación 3 (2 $\mu\text{g/L}$), correspondiente a la medición del cuerpo hídrico posterior a la desembocadura de caño Maizaro al río Ocoa, y ya que este valor se encuentra muy por debajo del promedio, puede asociarse a un valor atípico presentado en este muestreo.

En cuanto al segundo muestreo, se mantuvo una concentración constante a lo largo del tramo de estudio, tal como se mencionó previamente, esto podría estar influenciado por el aumento considerable del caudal, lo cual permite una mejor dilución del metaloide en el agua.

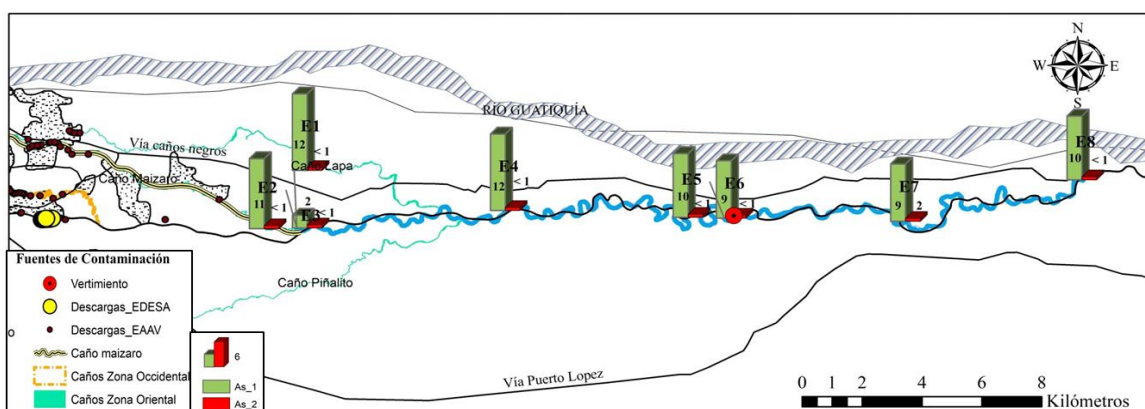


Figura 7. Distribución espacial de arsénico en periodo de alta precipitación. Adaptado de “Software ArcGis”; por Morales & Rojas, 2018.

Distribución espacial del arsénico en periodo de precipitación baja.

La presencia de arsénico para el periodo de baja precipitación (Anexo C) es elevada, dado que reportó concentraciones entre 51 y 108 $\mu\text{g/L}$ para el tercer muestreo, así como, registros entre 111 y 126 $\mu\text{g/L}$ para la cuarta medición. En contraste con el periodo de alta precipitación, su variación es drástica, la cual puede ser asociada a la reducción del caudal estimado de 8,7 m^3/s a 3,38 m^3/s durante los meses de toma de muestras, octubre- noviembre y febrero, respectivamente.

Las fuentes de contaminación, tales como, las descargas de la Empresa de Agua y Alcantarillado de Villavicencio (EAAV) y la Empresa de Servicios Públicos del Meta (EDESA), así como los caños tributarios (Buque, Maizaro, Lapa y Piñalito) contribuyen en el aporte de carga contaminante al río Ocoa, por tanto, al reducirse el caudal del cuerpo hídrico, es menor el volumen de agua que pueda diluir la cantidad de metales en la columna de agua, razón por la cual se podría explicar las altas concentraciones.

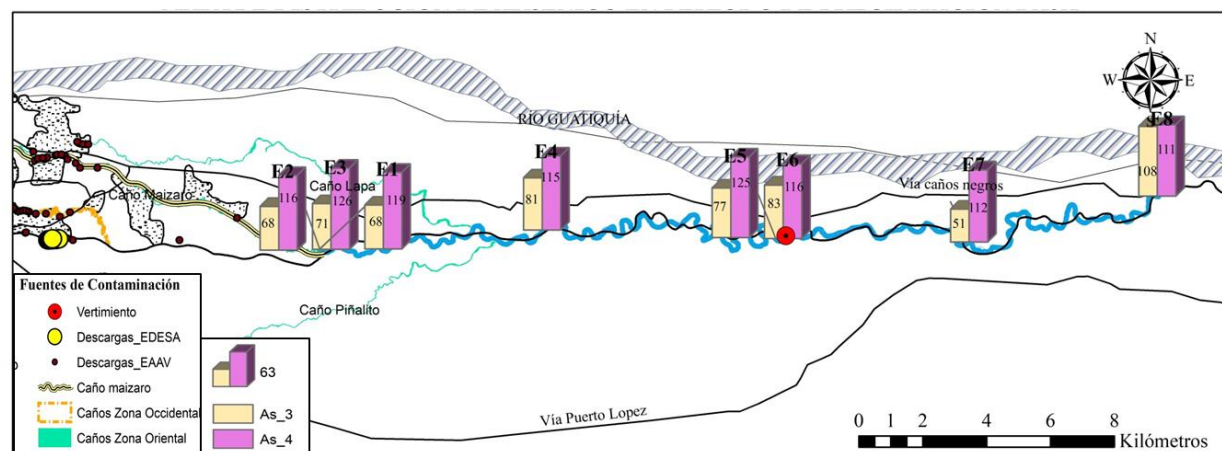


Figura 8. Distribución espacial de arsénico en periodo de baja precipitación. Adaptado de “Software ArcGis”; por Morales & Rojas, 2018

El arsénico es movilizado al ambiente a través de diferentes procesos de tipo natural (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas) así como antropogénicos (actividad minera, uso de combustibles fósiles, pesticidas y herbicidas, entre otros) (Lillo, 2007). Como resultado del análisis de la distribución espacial y una vez identificadas las fuentes de contaminación como los afluentes del río, es posible determinar que es baja la presencia del metaloide asociada a factores antrópicos, dado que son pocas las actividades, tales como:

preservación de madera, fundición, contaminación vehicular y lodos de aguas servidas (Mello, 2013) presentes en la ciudad.

Por tanto, los valores de arsénico registrados en concentraciones superiores a los límites permisibles y recomendados por la normatividad colombiana aplicada en la investigación y referentes internacionales como la OMS y EPA, son asociados a fuentes de origen natural, esto se debe a que a nivel general, la concentración de arsénico en el suelo se encuentra dentro del intervalo de 1 a 40 mg/Kg y debido a procesos de mineralización se moviliza el metaloide de suelo a agua, por lo cual, estas concentraciones dependen de la composición geológica del lugar, la hidrogeología y características geoquímicas de acuíferos (Wang & Mulligan, 2006).

El perfil geomorfológico de la cuenca del río Ocoa está compuesto por sistema cordilleral con limolita, lucita y arenisca en la parte alta, conglomerado, arenisca, arcillolita y sedimentos continentales en la parte media y arcilla y arenisca en la desembocadura (Loaiza & Velandia, 1994), las cuales hacen parte de la composición de rocas sedimentarias, y a su vez, tal como se observa en la plancha 267-Pachaquiario, dentro de la zona de estudio predominan este tipo de formación rocosa, específicamente depósitos cuaternarios de estratigrafía Q2-IIa, que corresponde a depósitos de llanura aluvial, litológicamente compuestos por una acumulación consolidada de materiales arcillosos limosos y con presencia de cantos redondeados de composición cuarzosa mal seleccionados (INGEOMINAS, 2010).

La concentración del arsénico en rocas sedimentarias es variable (20 a 200 mg/Kg) y se concentra en las fracciones de tamaño de partícula fina y ricas en minerales sulfurosos, materia orgánica, óxidos de hierro secundarios y fosfatos (P. Smedley & Kinniburgh, 2002). Este tipo de formación se encuentra compuesta por minerales como el cuarzo, a su vez pertenecientes a los silicatos, con concentraciones de arsénico que oscilan entre 0,4 – 1.300 ppm (P. Smedley & Kinniburgh, 2002). Sumado a lo anterior, los valores de contenido de arsénico en sedimentos son similares a aquellos de su equivalente en roca y con tendencia a ser más elevados en limos y arcillas (Lillo, 2007) los cuales son característicos del área de estudio, lo que soporta los valores registrados durante los muestreos.

Distribución espacial de cadmio en periodo de precipitación alta.

En contraste con el arsénico, la presencia y concentración de cadmio es baja, dado que sólo en temporada de precipitación alta se detectaron datos que se encuentran por encima del límite de cuantificación del método (**Figura 9**) con valores de 5 µg/L y 3 µg/L (Anexo D). El cadmio para el periodo de alta precipitación reportó concentraciones por debajo del límite de detección del equipo de medición (< 2 µg/L), por tanto, la distribución espacial de este metal desde la estación 2 hasta la 8 fue constante en el primer muestreo.

La estación 1 correspondiente al caño Maizaro, registró una concentración de 5 µg/L, este valor puede ser explicado por las descargas de vertimientos de tipo doméstico realizadas a su paso por el casco urbano de la ciudad (CORMACARENA, 2011c), en el cual se desarrollan actividades de pequeña escala como: fundidoras, motriz, polución vehicular y efluentes domésticos, las cuales aportan cadmio al ambiente (Mello, 2013; Zafra Mejía, Temprano González, & Tejero Monzón, 2007)

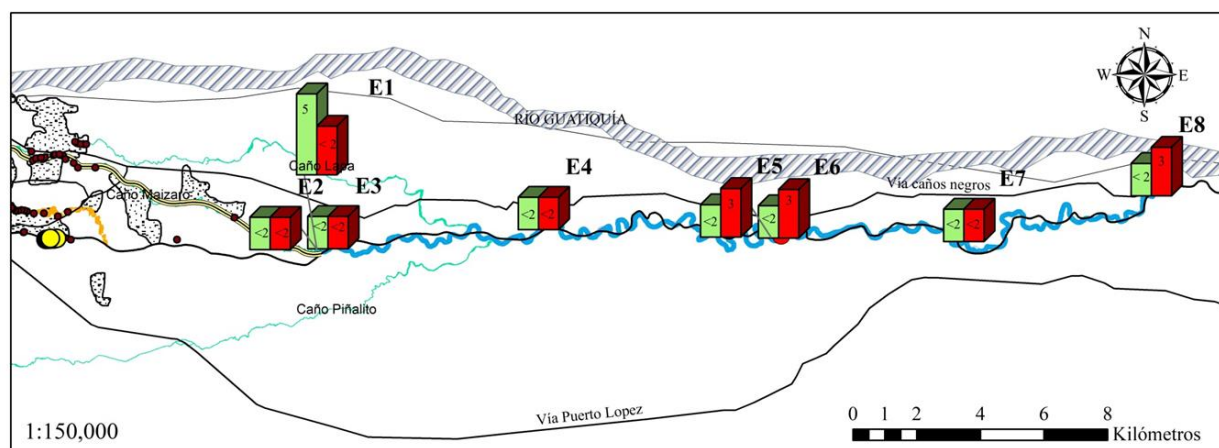


Figura 9. Distribución espacial de cadmio en periodo de alta precipitación. Adaptado de “Software ArcGis”; por Morales & Rojas, 2018

Por su parte, las concentraciones detectadas en el segundo muestreo fueron iguales y corresponden a las estaciones ubicadas antes y después del vertimiento de la industria petrolera, de tal modo que, para este caso, la descarga no está teniendo un aporte significativo que pueda generar un aumento en la concentración del metal, dado que la medición realizada previo a la descarga fue de 3 µg/L, igual al valor registrado metros delante del vertido.

La detección de Cadmio a nivel general -en el periodo de alta precipitación-, responde a los procesos de sedimentación y resuspensión, dado que, este metal se adsorbe rápidamente a las partículas de materia orgánica y se aposenta en sedimentos, lo cual sumado al aumento del caudal que genera un incremento en las corrientes y en la turbulencia del cuerpo hídrico, causando la resuspensión del sedimento, logrando que pase nuevamente a la columna de agua. Por tanto, sólo cuando se remueven grandes cantidades de sedimentos, el metal se puede transformar y liberar al contacto con el ambiente (Callahan et al., 1979).

Distribución espacial del cadmio en periodo de precipitación baja.

Durante el periodo de baja precipitación (Anexo E) medido en el mes de febrero del año 2018, la distribución espacial del cadmio fue homogénea a lo largo del tramo de estudio, con registro de concentraciones inferiores al límite de cuantificación del equipo de medición del metal ($<2 \mu\text{g/L}$). Por tanto, las concentraciones medias del cadmio durante los periodos de alta y baja precipitación se mantuvieron relativamente constantes, y en valores tales que su distribución no resulta representativa. A través de la siguiente figura es posible apreciarlo.

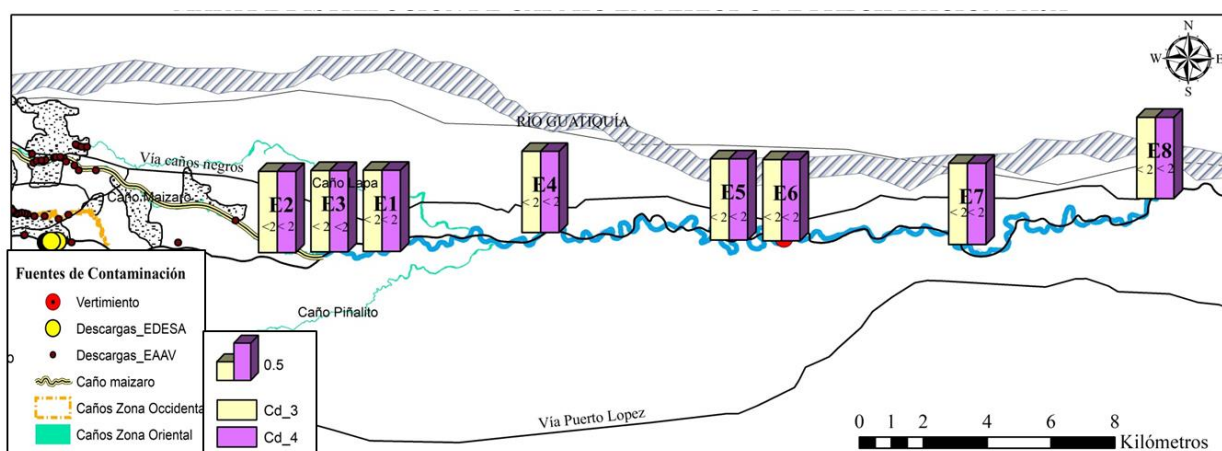


Figura 10. Distribución espacial de cadmio en periodo de baja precipitación. Adaptado de “Software ArcGis”; por Morales & Rojas, 2018.

El comportamiento del cadmio en temporada de baja precipitación puede estar mediado por la presencia de especies inorgánicas como el hierro, presente en los suelos del departamento del Meta (FAO, 1965; IGAC, 2004) y en el vertimiento ubicado en la zona de estudio con un aporte que oscila entre $40 \mu\text{g/L}$ – $2.900 \mu\text{g/L}$, de acuerdo a reportes históricos (ECOPETROL, 2015), el cual tiene influencia sobre la retención de metales pesados, dado que la oxidación del

hierro ferroso a hierro férrico conduce a la precipitación de hidróxidos de hierro (III), con la consecuente precipitación y/o adsorción de otros metales (Cidu et al. 1997). Particularmente el cadmio, también reduce su concentración, lo cual se puede atribuir a que son eliminados del agua por coprecipitación y/o adsorción, durante la precipitación del hierro (Herr y Gray 1997) (Gómez et al., 2004).

Por otra parte, las concentraciones de cadmio por debajo del límite de detección pueden estar asociadas al bajo caudal del cuerpo hídrico durante el periodo de muestreo, debido a que las concentraciones de cadmio en esta investigación se asocian de forma directa con el volumen de caudal del río, dado que la disminución en el volumen de agua favorece el proceso de precipitación del metal y su transporte al sedimento del cauce. Por ende, la reducción de las turbulencias y la velocidad del agua, limitan el proceso de resuspensión del cadmio de los sedimentos a la columna de agua (Buenfil & Flores, 2007; Luna, Senior, & Martínez, 1997).

Discusión

Los resultados obtenidos a partir de esta investigación, permitieron determinar la presencia y evaluar la distribución de arsénico y cadmio en el tramo de estudio del río Ocoa, problemática que afecta los ecosistemas naturales del cuerpo hídrico y a la sociedad en general, en este caso no por exposición directa en ambientes de trabajo, sino debido a la ocurrencia en la matriz ambiental (agua), relación descrita por Calao & Marrugo (2013); Sarmiento (1999) en el sector de la Mojana.

Por su parte, la relación estadística entre a las variables ambientales y los metales en estudio, presentó una correlación positiva entre la concentración de arsénico y el pH, la cual coincide con los resultados reportados por Katsoyiannis & Katsoyiannis (2006) en su estudio sobre la contaminación de agua subterránea por arsénico en Grecia y por Smedley, Nicolli, Macdonald, Barros, & Tullio (2001) en su investigación sobre la hidrogeoquímica del arsénico en acuíferos de Argentina. De modo que, es reconocido en diversas investigaciones el control dominante de los valores de pH en la movilización de arsénico en el agua.

Particularmente en el río Ocoa, las concentraciones de As pueden estar asociadas en mayor proporción a fuentes de origen natural, tal como se evidencia en Canadá, Argentina, Costa Rica y México (Martín et al., 2016; Wang & Mulligan, 2006); dadas las condiciones litológicas de la zona de estudio, ya que se identificaron rocas sedimentarias, específicamente con composición cuarzosa, mineral que contiene altas concentraciones de diferentes compuestos de arsénico (INGEOMINAS, 2010).

Para el caso del cadmio, las concentraciones de los muestreos realizados en época de baja precipitación fueron inferiores al límite de detección del método de cuantificación, mientras que para la época de alta precipitación se detectaron concentraciones que superan la normatividad nacional, y que para el caso de la estación 1 el reporte se encuentra sobre el límite de referencia de la EPA; las concentraciones registradas pueden estar relacionadas a la influencia de vertimientos domésticos y de pequeñas industrias urbanas, provenientes del casco urbano de

Villavicencio y asentamientos rurales, debido a los cerca de 64 vertimientos sobre el cuerpo hídrico (CORMACARENA, 2011c).

Es posible asociar la presencia del Cd a este tipo de actividad antropogénica, dadas las observaciones de Williams, Aulenbach, & Clesceri (1974) y Connell & Miller (1984), quienes reportan que los efluentes domésticos que contienen desechos metabólicos y productos de consumo (jabones y detergentes) contribuyen con cantidades apreciables de cobre, cadmio, cromo, plomo, zinc, entre otros. A su vez, Villalba & Gómez (2011) en su estudio realizado sobre las descargas de aguas negras procedentes de la ciudad de Cananea en México, detectaron la presencia de metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn), con la salvedad de que en las tres investigaciones dan a conocer que las concentraciones registradas en vertimientos domésticos son muy inferiores a las encontradas en los desechos ácidos originados por la actividad minera (Gómez et al., 2004).

Sin embargo, las diferencias notorias en las concentraciones de Cadmio entre las temporada estudiadas obedecen principalmente a los efectos de la precipitación sobre los fenómenos de arrastre y turbulencia, que desencadenan la resuspensión del metal que bajo condiciones de bajo caudal y alto contenidos de materia orgánica y óxidos de hierro, tiende a sedimentarse (Bargiela & Iorio, 2010; Buenfil & Flores, 2007).

Desde un punto de vista regional, es necesario dar a conocer que los estudios relacionados con la presencia de metales pesados realizados en la Orinoquía aún son escasos, y se han realizado en su gran mayoría en suelo, sedimento, escorrentía urbana de la ciudad de Villavicencio y en especies comestibles de pescado (Mahecha et al., 2015; Ortega, 2014; Ramírez & Navarro, 2015; F Trujillo et al., 2010; J. Trujillo & Torres, 2015).

En términos locales, los resultados de los monitoreos realizados por parte de la empresa Ecopetrol evidencian la presencia de arsénico y cadmio en el río Ocoa, específicamente sobre la desembocadura del vertimiento de la estación Apiay, con concentraciones de cadmio y arsénico menores a 0,70 µg/L y 10,5 µg/L, respectivamente. Sin embargo, de acuerdo a los resultados de la presente investigación, para el caso específico del cadmio en la estación 6 –aguas abajo del vertimiento– durante el segundo muestreo correspondiente a la temporada de alta precipitación

se registró una concentración de 3 µg/L, cuatro veces más alta que la concentración más alta reportada, la cual a exposición prolongada y constante puede llegar a representar un riesgo para la sociedad debido a la elevada toxicidad del metal.

Por otra parte, la diferencia entre los resultados de la investigación y los reportes mencionados se encuentra particularmente acentuada en las concentraciones de arsénico, debido a que el registro más elevado corresponde a 10,5 µg/L, 5% por encima de lo establecido en el artículo 8 del decreto 475 de 1998 (10 µg/L), contrario a lo reportado por la presente investigación, en donde para la estación 6, durante la época de baja precipitación, las concentraciones son de 83 µg/L y 116 µg/L, superando a excepción del límite permisible para agua de uso pecuario, todos los valores máximos permisibles y recomendados por la normatividad nacional e internacional y excediendo hasta en un 730% y 1068% respectivamente, lo establecido artículo 8 del decreto 475 de 1998.

Sumado a esto, la investigación realizada por Babativa & Caicedo (2018) realizada en el río Ocoa, si bien no incluye dentro de su evaluación la presencia de arsénico y cadmio, permite identificar concentraciones de metales pesados como cromo, níquel y plomo que superan los límites máximos permisibles por la normatividad colombiana e internacional, y al igual que en esta investigación, visibilizan una problemática que puede poner en riesgo la salud pública y los ecosistemas naturales.

A su vez, la disponibilidad y el fácil acceso a investigaciones que evalúen el estado de las fuentes hídricas de la región en lo que respecta a presencia de metales pesados es limitada, debido a que la gran mayoría de investigaciones se centran en regiones con mayor influencia industrial como la Andina, Caribe y Pacífica (Calao & Marrugo, 2013; Marrugo et al., 2007; Méndez et al., 2009; Olivero et al., 2008; Reyes et al., 2016). Sumado a lo anterior, pese a los riesgos que puede representar el contacto e ingesta regular de Arsénico y Cadmio en agua y alimentos, a nivel nacional y local, estos elementos son poco estudiados, resaltando que en el Departamento del Meta, aparte de la presente, no se han realizado más investigaciones en las cuales se identifique la presencia de arsénico en cualquiera de las esferas ambientales, aun cuando su presencia puede obedecer a condiciones naturales del paisaje.

Conclusiones

Las concentraciones de cadmio más altas (3 µg/L - 5 µg/L) se presentaron durante el primer y segundo muestreo, correspondiente a la temporada de alta precipitación, específicamente en las estaciones 1, 5, 6 y 8. Para la estación 1, durante el primer muestreo se presentó una concentración de 5 µg/L, la cual excede en un 66,7% el límite máximo permisible establecido por el artículo 8 (3 µg/L) del Decreto 478 de 1998 y a su vez, se encuentra sobre el límite máximo permisible (5 µg/L) reglamentado por el artículo 37 del mismo Decreto. Estos resultados obedecen en primer lugar a la fuerte influencia de vertimientos de agua residual doméstica e industrial los cuales contienen desechos metabólicos con contenido de Cd, y al desarrollo de actividades como la extracción de material de arrastre del cauce del río; y en segundo lugar a los fenómenos de resuspensión ocasionados por la precipitación –aumento de caudal– y la turbulencia.

La presencia del arsénico en el tramo de estudio se registró con los niveles más altos (51 µg/L - 126 µg/L) durante la temporada de baja precipitación, lo cual obedece a una disminución en el caudal del río Ocoa, condición que dificulta el proceso de distribución y dilución natural de los metales pesados en el cuerpo hídrico. Para el caso del As, el 59,4% de los registros superaron por lo menos uno de los límites máximos permisibles tomados como referencia para esta investigación, 6,2% de las muestras analizadas se mantienen exactamente sobre el límite permisible de 10 µg/L y solo el 34,4% de los resultados cumplen con los límites establecidos por la normatividad nacional e internacional.

Para esta investigación se observaron siete correlaciones lineales y tres correlaciones no lineales significativas entre las concentraciones de As y Cd y las variables ambientales **i-ii)** correlación lineal inversa, moderadamente fuerte, entre la concentración de arsénico y el oxígeno disuelto, y porcentaje saturación de oxígeno **iii)** correlación lineal inversa débil entre la concentración de arsénico y la temperatura del agua, **iv)** correlación lineal directa, débil entre la concentración de arsénico y el pH, **v-vi)** correlación no lineal inversa, moderadamente fuerte entre la concentración de arsénico y el oxígeno disuelto, y porcentaje de saturación de oxígeno, **vii)** correlación no lineal inversa, débil entre la concentración de arsénico y la temperatura del

agua, **viii-ix)** correlación lineal inversa, fuerte o excelente entre la concentración de cadmio y el oxígeno disuelto, y el porcentaje de saturación de oxígeno, y **x)** correlación lineal inversa, fuerte o excelente entre la concentración de cadmio y la conductividad eléctrica. Sumado a esto, fue posible identificar a través de la prueba *t-Student* que las concentraciones de arsénico si varían de acuerdo a la temporalidad, debido a que se presentaron diferencias de medias desde 66,5 µg/L hasta 116,8 µg/L entre la temporada de alta y baja precipitación, detectando las concentraciones más altas durante la época de baja precipitación.

La presencia y distribución espacial del arsénico se encuentra asociada en mayor medida a aportes por fuentes de origen natural, debido a que en la litología de la zona predominan rocas sedimentarias, específicamente depósitos cuaternarios de estratigrafía que corresponde a depósitos de llanura aluvial, con presencia de cantos redondeados de composición cuarzosa, siendo el cuarzo, uno de los minerales con contenido de arsénico. Mientras que las concentraciones de cadmio pueden estar relacionadas con el aporte de contaminación por parte de vertimientos domésticos provenientes principalmente del casco urbano de la ciudad de Villavicencio y de pequeñas industrias que realizan sus actividades en las inmediaciones del río Ocoa y sus afluentes, y por la resuspensión del metal debido al incremento del caudal ocasionado por la temporada de precipitación alta.

Finalmente, una vez evaluados los resultados, se concluye que la hipótesis planteada para la presente investigación es aceptada; debido a que estadísticamente existe diferencia entre las concentraciones mediadas por las condiciones de precipitación en la zona. La correlación es inversa para el Arsénico y directa para el Cadmio. Por otra parte, las concentraciones de los dos contaminantes exceden los valores de referencia o límites máximos permisibles hasta en 1090% para el As y 66.7% para el Cd.

Recomendaciones

De acuerdo a los resultados obtenidos, se recomienda realizar monitoreos periódicos no notificados al río Ocoa, sus afluentes y los puntos de vertimientos que realizan la descarga de agua residual al cuerpo hídrico, de modo que sea posible evaluar sistemática el comportamiento, distribución y variación de la presencia del arsénico y cadmio en el río.

Se recomienda dar continuidad a este tipo de investigaciones, incluyendo las mediciones in situ del caudal del Río en cada una de las estaciones de muestreo; esto permitirá correlacionar la información de las concentraciones del metal y metaloide monitoreados con el valor real del caudal, e identificar estadísticamente la relación e influencia entre la variable física y la concentración.

De igual forma, se recomienda tomar medidas de control y regulación de las actividades desarrolladas en inmediaciones al río Ocoa y sus afluentes, con ayuda de la comunidad a través de mesas de participación pública, con el fin de identificar posibles fuentes de contaminación difusa que podrían estar realizando un aporte adicional de sustancias contaminantes como metales pesados, y de esta forma poder reducir o eliminar la presencia de este tipo de elementos.

Se considera pertinente realizar estudios físico-químicos y biológicos en partes comestibles de peces, debido a la capacidad que tienen los metales pesados de bioacumularse y biomagnificarse en la cadena trófica, y a su vez en sedimentos, ya que por la disolución, las corrientes y el constante flujo en el agua las concentraciones de metales son menores en la columna de agua que a nivel de sedimento (Buenfil & Flores, 2007).

Debido a las características litológicas que se han podido detectar en el Departamento del Meta, es recomendable llevar a cabo estudios litológicos y químicos detallados en las fuentes hídricas del Departamento, que permitan identificar de forma más precisa las principales causas de la presencia de arsénico y otros metales pesados y metaloides por origen natural, de manera que también sea posible estimar cuantitativamente el aporte por fuente natural y por fuente antrópica.

Por otra parte, se recomienda realizar estudios sociodemográficos y epidemiológicos a la población circundante del río Ocoa, con el fin de identificar la presencia, los posibles efectos de los metales pesados a su organismo y las vías de ingreso de estas sustancias, de forma que sea posible tomar acciones clínicas y ambientales que salvaguarden el bienestar y la salud de la comunidad.

Adicionalmente, es recomendable realizar estudios con un rubro económico más elevado, de modo que sea posible replicar esta investigación para más metales pesados, en un tramo de mayor distancia, y con un número de muestras, estaciones de muestreo, variables ambientales y repeticiones en periodo de alta y baja precipitación, superiores a los realizados en esta tesis, con el fin de poder contar con una base de datos más robusta que permita contribuir en la toma de decisiones.

Desde un entorno socio-ambiental, se recomienda realizar campañas de socialización con las comunidades cercanas al cuerpo hídrico y aquellas personas que realizan algún tipo de aprovechamiento del recurso, de modo que sea posible obtener a través de las entidades pertinentes el conocimiento de la situación ambiental en términos de condiciones de calidad del agua, y a su vez, establecer de forma mancomunada estrategias adecuadas de manejo y conservación del recurso hídrico.

Por último, es necesario recomendar el desarrollo de alianzas entre la academia y las entidades públicas y privadas cuyo principal campo de acción sea el entorno ambiental, de manera que sea posible incrementar en número y área de cobertura la producción de material técnico y científico que permita disminuir la brecha de conocimiento en la región sobre la presencia, distribución y comportamiento de los metales pesados en las diferentes esferas ambientales.

Referencias bibliográficas

- Alam, K. (2008). Cost–Benefit Analysis of Restoring Buriganga River, Bangladesh. *International Journal of Water Resources Development*, 24(4), 593–607. <https://doi.org/10.1080/07900620802224486>
- Alarcón, M., Leal, L., Miranda, S., Benavides, A., & Martín, I. (2014). *Arsénico en agua*. Chihuahua. Retrieved from www.indautor.sep.gob.mx
- Ali, M. Y., Amin, M. N., & Alam, K. (2009). Ecological Health Risk of Buriganga River, Dhaka, Bangladesh. *Hydro Nepal: Journal of Water, Energy and Environment*, 3(0), 25. <https://doi.org/10.3126/hn.v3i0.1915>
- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Retrieved from https://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_1000-3000.pdf
- APHA, AWWA, & WPCF. (2017). *Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales* (23RD Editi).
- Argumedo, Carlos Doria; Vilorio, H. D. (2015). Niveles y distribución de metales pesados en el agua de la zona de playa de Riohacha, La Guajira, Colombia, 10.
- Ayora Cañada, M. J. (2010). Análisis De Aguas. *Departamento de Química Física Y Analítica · Universidad de Jaén*, 1–47.
- Babativa, I., & Caicedo, J. (2018). Evaluación de la presencia y distribución de los metales pesados cromo, níquel y plomo en el Río Ocoa, en la zona comprendida entre la desembocadura del Caño Maizaro hasta el puente Murujuy, municipio de Villavicencio - Meta. Villavicencio.
- Bargiela, M., & Iorio, A. (2010). VARIACIÓN DE LAS FORMAS METÁLICAS SOLUBLES DE SEDIMENTOS DEL CAUCE DE LA ZONA PERIURBANA Y RURAL DE LA CUENCA MATANZA RIACHUELO EN CONTACTO CON AGUAS DE DISTINTO GRADO DE CONTAMINACIÓN ORGÁNICA.
- Bravo, E. (2007). Los impactos de la explotación petrolera en ecosistemas tropicales y la biodiversidad. *Fronteras Comunes Y Asociación Ecológica Santo Tomás*, 1–36.
- Buenfil, M., & Flores, N. (2007). Determinación de metales pesados (As, Cd, Hg y Pb) presentes en el Río Hondo, Quintana Roo. Chihuahua: VI congreso Internacional y XII Nacional de Ciencias Ambientales.
- Bunduschuh, J., Pérez Carrera, A., & Litter, M. (2013). *Distribución del arsénico en las regiones ibérica e iberoamericana*. *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Cala, P. (2001). Occurrence of Mercury in Some Commercial Fish Species from the Magdalena and Meta Rivers in Colombia, 10.

- Calao, C. R., & Marrugo, J. L. (2013). Efectos genotóxicos asociados a metales pesados en una población humana de la región de La Mojana , Colombia , 2013, 35, 139–151.
- Callahan, M., Slimak, M., Gable, N., May, I., Fowler, C., Jenninge, P., ... Freed, J. (1979). Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Volume I. Washington: EPA. Retrieved from <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P100K7FH.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1976> Thru 1980&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQField
- Campos, N. (1990). La contaminación por metales pesados en la Ciénaga Grande de Santa Marta, Caribe Colombiano. *Caldasia*, 16(77), 231–243.
- CANCILLERÍA. (2016). Países miembros de FOCALAE se reúnen en Colombia con el propósito de abordar el problema de contaminación del agua por metales pesados y sus posibles soluciones | Cancillería.
- Casares, V. (2015). Biodisponibilidad y toxicidad de metales pesados en aguas naturales con características físico-químicas extremas : Base, (October).
- Castro, M. (2006). Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública. Ciudad de México. Retrieved from <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacd/cd51/arsenico-agua.pdf>
- Chacón, M. (2017). *Análisis físico y químico de la calidad del agua* (Universida). Bogotá.
- Chiles, G. (2015). *Evaluación de la calidad y cantidad de agua de las juntas administradoras de agua potable del cantón Montúfar para el diseño de un plan de mejoramiento y aprovechamiento adecuado*. Universidad Técnica del Norte. Retrieved from <http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/4329/1/03 RNR 190 TESIS.pdf>
- Cobo, E., Cortés, J., González, J. A., Riba, L., Peláez, R., Vilaró, M., & Bielsa, N. (2014). Prueba de significación y contraste de hipótesis. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña. Retrieved from https://ocw.upc.edu/sites/all/modules/ocw/estadistiques/download.php?file=715001/2013/1/54990/09_ps-5331.pdf
- Connell, D. W., & Miller, G. J. (1984). *Chemistry and ecotoxicology of pollution*. Wiley. Retrieved from https://books.google.com.co/books?id=JkxDTy9K8p4C&dq=Chemistry+and+Eco+toxicology+of+Pollution.+Wiley+and+Sons&lr=&hl=es&source=gbs_navlinks_s
- CORMACARENA. (2006). *Plan de Manejo Ambiental Río Ocoa*. Bogotá.
- CORMACARENA. (2010). *Capítulo 2. Usos Actuales de los Cuerpos de Agua Superficiales Priorizados en Jurisdicción de CORMACARENA*. Villavicencio.
- CORMACARENA. (2011a). Formulación del Plan de Ordenamiento del Recurso Hídrico Río Ocoa.

- CORMACARENA. (2011b). Volumen 1: Calidad Físicoquímica del Agua. In *Formulación del Plan de Ordenamiento de las Fuentes Hídricas Priorizadas en Jurisdicción de CORMACARENA* (pp. 1–50).
- CORMACARENA. (2011c). Volumen 2: Demanda e Índice de Escasez. In *Formulación del Plan de Ordenamiento de las Fuentes Hídricas Priorizadas en Jurisdicción de CORMACARENA* (pp. 1–16). Villavicencio.
- CORMACARENA. (2011d). Volumen 2: Metas y Reducción de Cargas en las Corrientes en Ordenación. In *Formulación del Plan de Ordenamiento de las Fuentes Hídricas Priorizadas en Jurisdicción de CORMACARENA*. Villavicencio.
- CORMACARENA. (2011e). Volumen 5: Índices Hidrológicos y Caudal Ambiental. In *Formulación del plan de ordenamiento de las fuentes hídricas priorizadas en jurisdicción de CORMACARENA*. Villavicencio.
- Cousillas, A. (2007). Contaminación del Agua. In *Introducción a la Química Ambiental*. Retrieved from http://cedoc.infed.edu.ar/upload/Informe_Toxicologico_agua_adriana_cousillas.pdf
- Delgado-rodríguez, J. (2012). Estudio de la Contaminación por Metales Pesados en la Cuenca Baja del Río Guadiana, 57–59.
- E.A.A.V. (2009). *Formulación plan de Saneamiento y manejo de vertimientos del área urbana del municipio de Villavicencio*. Villavicencio.
- ECOPETROL. (2015). Datos Historicos Vertimiento al OCOA.
- FAO. (1965). Reconocimiento edafológico de los Llanos Orientales. Retrieved from <http://www.fao.org/docrep/field/009/ar747s/ar747s.pdf>
- Fernández, J., Galindo, G., Parada, M., Gimeno, D., García, M., & Saavedra, J. (2005). Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. Retrieved from http://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo_et_al-Arsenico-2005.pdf
- Fernández, J., Parada, M., Galindo, G., Gimeno, D., Saavedra, J., & García, M. (2005). Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Retrieved from http://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo_et_al-Arsenico-2005.pdf
- Fuentes, F., & Massol Deyá, A. (2002). Parámetros físicoquímicos: Conductividad. In *Manual de Laboratorios Ecología de Microorganismos* (Universida, pp. 1–4).
- Garbarino, J., Hayes, H., Roth, D., Antweiler, R., Brinton, T., & Taylor, H. (1995). Heavy Metals in the Mississippi River. Contaminants in the Mississippi River. U.S. GEOLOGICAL SURVEY CIRCULAR 1133. Reston, Virginia. Retrieved from <https://pubs.usgs.gov/circ/1995/circ1133/heavy-metals.html>
- Geen, V. (1998). Metales Pesados y Componentes Mayoritarios en Aguas.
- Gómez, A., Villalba, A., Acosta, G., Castañeda, M., & Kamp, D. (2004). Metales pesados en el agua superficial del río San Pedro durante los años 1997 y 1999. *Revista*

- Internacional de Contaminación Ambiental*, 20(1). Retrieved from <http://www.redalyc.org/html/370/37020101/>
- Gonzales Archila, M. A. (2014). Evaluación de la situación actual de las fuentes de vertimientos en la ciudad de villavicencio-meta en función del desarrollo de una propuesta de sostenibilidad ambiental de factores relacionados con la salud pública en poblaciones aledañas. *Semillas Ambientales*, 8, 6.
- González M, J., Landines, M. A., Borbón, J., Correal, M. L., & Sánchez, C. (2014). Evaluación de algunos marcadores de exposición a contaminantes en tres especies de bagres colombianos (Pisces : Siluriformes). *Biota Colombiana*, 1, 7–14.
- Heikens, A. (2006). Arsenic contamination of irrigation water, soil and crops in Bangladesh: Risk implications for sustainable agriculture and food safety in Asia. *FAO - RAP Publication 2006/20*, 20, 2.
- Hepp, C., & Stolpe, N. (2014). Caracterización y propiedades de los suelos de la Patagonia Occidental (Aysén). Coyhaique - Chile. Retrieved from <http://biblioteca.inia.cl/medios/biblioteca/boletines/NR40094.pdf>
- Hernández, M., & Marrugo, J. (2016). Trihalometanos y arsénico en el agua de consumo en los municipios de Chinú y Corozal de Colombia: evaluación del riesgo a la salud. *Revista Científica Ingeniería Y Desarrollo*, 3461(1), 88–115.
- Hudson, N. W. (1997). *Medición sobre el terreno de la erosión del suelo y de la escorrentía*. FAO. Retrieved from <http://www.fao.org/docrep/T0848S/t0848s00.htm#Contents>
- ICONTEC. (2004). NTC-ISO-5667-3: Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Directrices para la preservación y manejo de las muestras., 57.
- IDEAM. (2009). Procedimiento Para El Muestreo De Aguas Y Sedimentos Para Determinación De Metales, 1–11.
- IGAC. (2004). Estudio general de suelos zonificación de tierras del Departamento del Meta. Retrieved from ftp://ftp.ciat.cgiar.org/DAPA/users/apantoja/london/Colombia/Suelos/00_shape_suelos/PROYECTO_DNP/MEMORIAS_SUELOS_OFICIALES/META/Cap 5.pdf
- INGEOMINAS. (2010). Integración de la cartografía geológica de los Llanos Orientales: Departamento del Meta y sector suroccidental del Departamento de Casanare planchas 248, 249, 250, 251, 252, 267, 268, 269, 270 y 271 escala 1:100.000. Bogotá: Ministerio de Minas y Energía. Retrieved from <http://recordcenter.sgc.gov.co/B12/23008010024281/documento/pdf/210524281101000.pdf>
- Katsoyiannis, I. A., & Katsoyiannis, A. A. (2006). Arsenic and other metal contamination of groundwaters in the industrial area of thessaloniki, Northern Greece. *Environmental Monitoring and Assessment*, 123(1–3), 393–406. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9204-y>
- Lenntech. (2017a). FAQ Calidad del Agua.

- Lenntech. (2017b). Metales pesados.
- Lillo, J. (2007). Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas, 1–33.
- Loaiza, I. M., & Velandia, K. J. (1994). *Monografía y estudio integral sobre el incremento en la contaminación de las aguas de la microcuenca del río Ocoa, en el municipio de Villavicencio durante el año 1993*. Universidad de los Llanos Orientales, Villavicencio.
- Lozano, N., Hernandez, V., & Niño, G. (2005). *Manejo integral de residuos líquidos y guía de prácticas de laboratorio para análisis de aguas* (Universida). Bogotá.
- Luna, I. L., Senior, W., & Martínez, G. (1997). Comportamiento del hierro, cromo, cadmio y plomo total en las aguas superficiales del río Manzanares, Venezuela, durante los periodos de sequía y lluvia en el año 19941. *Caribbean Journal of Science*, 33(1–2), 105–111.
- Madera, C. A., Peña, E. J., & Solarte, J. A. (2014). fisiológica y capacidad de acumulación de metales de tres especies vegetales tropicales empleadas en la fitorremediación de lixiviados Effect of heavy metal concentration on the physiological responses and heavy metal accumulation of three tropical plant, 188(2), 179–188.
- Maderey, L., & Jiménez, A. (2005). *Principios de Hidrogeografia. Estudio Del Ciclo Hidrologico* - Google Books. México: UNAM. Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=0S3XDWsDzSAC&pg=PA15&dq=precipitacion+hidrología&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwi78KXqkLLYAhUHfiYKHRM8BJkQ6AEIJTAA#v=onepage&q=precipitacion+hidrología&f=false>
- Mahecha, J., Trujillo, J., & Torres, M. (2015). Contenido de metales pesados en suelos agrícolas de la región del Ariari, 19(1), 118–122.
- Mancera, N., & Álvarez Ricardo. (2006). Current State of Knowledge of the Concentration of Mercury and Other Heavy Metals in Fresh Water Fish in Colombia. *Acta Biológica Colombiana*, 11(1), 21. <https://doi.org/doi.org/toc/1900-1649/11/0>
- Marrugo, J., Lans, E., & Benítez, L. (2007). HALLAZGO DE MERCURIO EN PECES DE LA CIÉNAGA DE AYAPEL, CÓRDOBA, COLOMBIA. *Revista MVZ Córdoba*, 12(1), 878–886. Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-02682007000100003
- Marrugo, J., Verbel, J., Ceballos, E., & Benitez, L. (2008). Total mercury and methylmercury concentrations in fish from the Mojana region of Colombia. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(1), 21–30. <https://doi.org/10.1007/s10653-007-9104-2>
- Martín, A., Martinez, A., Gonzáles, A., Katzuro, A., Luna, A., Muñoz, D., ... Obregón, N. (2016). *Bio- Nanotechnology For sustainable Environmental Remediation and Energy Production*. (E. González & E. Forero, Eds.) (Bio-Nano). Bogotá.

- Mejía, D. (2014). Monitoreo Hidrobiológico y Físico químico del río Ocoa del Municipio de Villavicencio, en zona de vertimientos industriales. *Observatorio de Políticas Públicas de Villavicencio*.
- Mejía Cáceres, D. (2015). *Monitoreo Hidrobiológico y Físicoquímico del Río Ocoa del Municipio de Villavicencio, en Zona de Vertimientos Industriales*. Villavicencio: Observatorio de Políticas Públicas.
- Mello, L. (2013). *Distribución espacial de metales pesados en la Cuenca del Arroyo Carrasco y su relación con los usos de la cuenca asociada*. Universidad de la República Uruguay.
- Méndez, P., Ramírez, G., César, A., Gutiérrez, R., Alma, D., & García, P. (2009). CONTAMINACIÓN Y FITOTOXICIDAD EN PLANTAS POR METALES PESADOS PROVENIENTES DE SUELOS Y AGUA. *Redalyc.org*, 10(1), 29–44.
- Mihelcic, J., & Zimmerman, J. (2013). *Ingeniería ambiental: fundamentos, sustentabilidad, diseño* (Alfaomega).
- Ministerio de La Protección Social. (2007). Decreto No. 1575 de 2007. *Diario Oficial*, 2007(Mayo 9), 1–14.
- Mohiuddin, K. M., Ogawa, Y., Zakir, H. M., Otomo, K., & Shikazono, N. (2011). Heavy metals contamination in water and sediments of an urban river in a developing country. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8(4), 723–736. <https://doi.org/10.1007/BF03326257>
- Mosquera, N. (2013). FUNCIONALIZACIÓN DE SUPERFICIES NANOESTRUCTURADAS PARA ASISTIR PROCESOS DE DETECCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUA POR PLASMÓN SUPERFICIAL.
- Muñoz, M., & Aguirre, J. (2014). Distribution of geogenic arsenic in superficial and underground water in Central Bolivian highlands.
- Olivero, J., Johnson, B., Mendoza, C., Paz, R., & Olivero, R. (2008). Mercury in the aquatic environment of the village of Caimito at the Mojana Region, North of Colombia. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(1), 21–30. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000049162.54404.76>
- OMS. (2016). OMS | Arsénico. Retrieved October 2, 2017, from <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>
- Organización Mundial de la Salud. (2006). Guías para la calidad del agua potable.
- Organización Mundial de la Salud. (2016). OMS | Calidad del agua potable.
- Orlando Ojeda, E., & Arias Uribe, R. (2000). *Informe Nacional sobre la Gestión del Agua en Colombia. Recursos Hídricos, Agua Potable y Saneamiento*.
- Ortega, M. (2014). Niveles de plomo y mercurio en muestras de carne de pescado importado y local. [https://doi.org/10.1016/S0120-4912\(15\)30135-X](https://doi.org/10.1016/S0120-4912(15)30135-X)

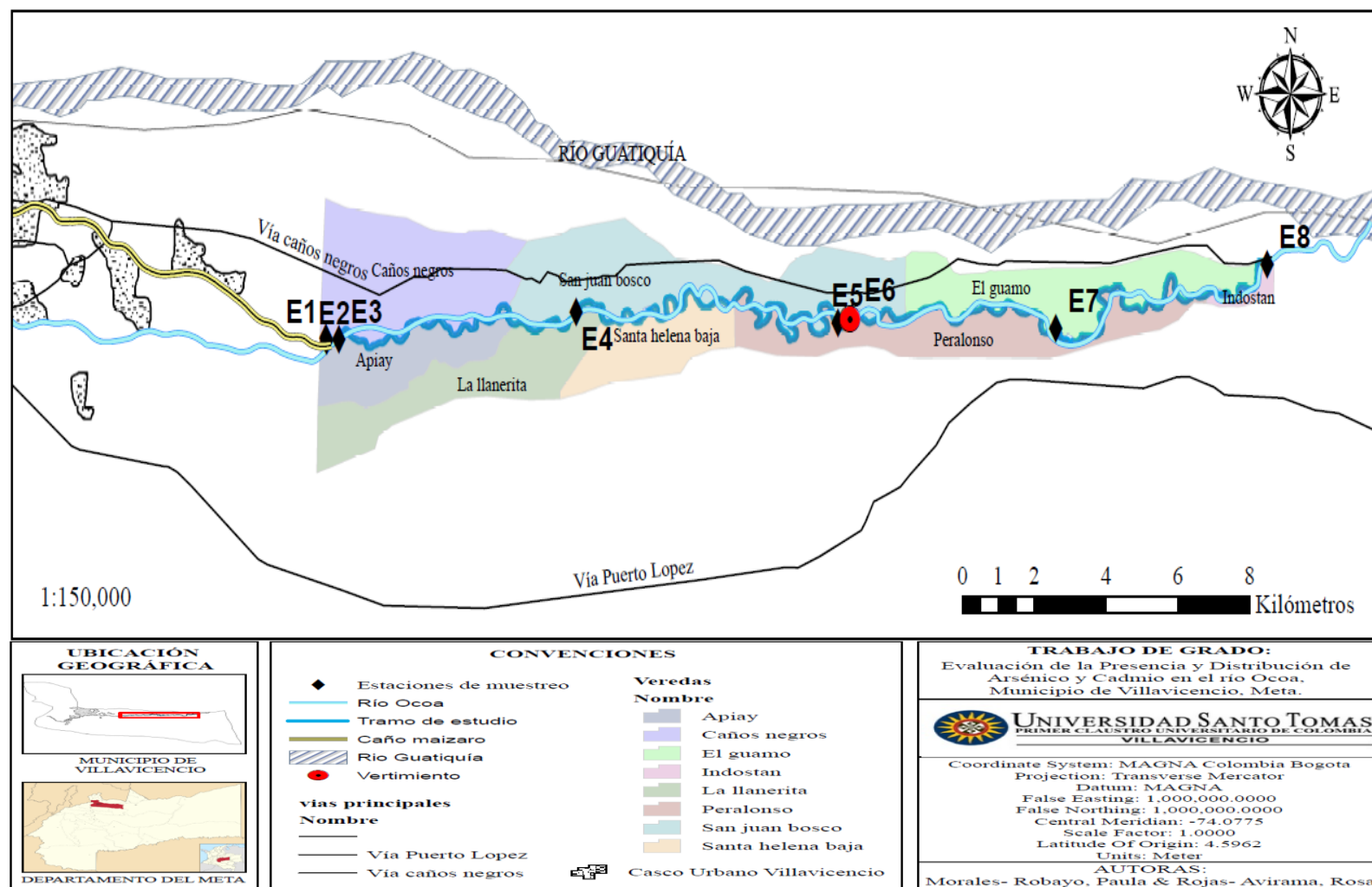
- Perera, P. C. T., Sundarabharathy, T. V., Sivananthawerl, T., Kodithuwakku, S. P., & Edirisinghe, U. (2016). Arsenic and Cadmium Contamination in Water, Sediments and Fish is a Consequence of Paddy Cultivation: Evidence of River Pollution in Sri Lanka. *Achievements in the Life Sciences*, 10(2), 144–160. <https://doi.org/10.1016/j.als.2016.11.002>
- Ramírez, M., & Navarro, M. (2015). Análisis de metales pesados en suelos irrigados con agua del río Guatiquía. *Ciencia En Desarrollo*, 6(2), 167–175. Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0121-74882015000200006&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- Razmilic, B. (1995). 4. Espectroscopia de absorción atómica. Chile: FAO.
- Reyes, Y. C., Vergara, I., Torres, O. E., Díaz, M., & González, E. E. (2016). Contaminación Por Metales Pesados: Implicaciones En Salud, Ambiente Y Seguridad Alimentaria. *Ingeniería Investigación Y Desarrollo*, 16(2), 66–77. <https://doi.org/10.19053/1900771X.v16.n2.2016.5447>
- Rodríguez, H. (2010). *Hidráulica Fluvial: fundamentos y aplicaciones, socavación*. (Escuela Colombiana de Ingeniería, Ed.). Bogotá.
- Ruiz, C. (2008). La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel. Evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales. Huelva, España. Retrieved from http://www.ehu.eus/sem/mac1a_pdf/mac1a12/Mac1a12_64.pdf
- Sánchez Barrón, G. (2016). ECOTOXICOLOGÍA DEL CADMIO. Retrieved from <http://147.96.70.122/Web/TFG/TFG/Memoria/GARA SANCHEZ BARRON.pdf>
- Sarmiento, M. I., Idrovo, Á. J., Díaz, P., Alejandro, M., Especialista, M., & Departamento, P. A. (1999). Evaluación del Impacto de la Contaminación del Embalse del Muña Sobre la Salud Humana. *Revista De Salud Publica*, 1(2), 159–171.
- Servicio de Prevención de Valencia España. (2006). Toxicidad de productos químicos. Valencia. Retrieved from <http://w1.iata.csic.es/IATA/segl/Riesgos/TOXICIDAD DE AGENTES QUIMICOS.pdf>
- Sharma, V. K., & Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35(4), 743–759. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2009.01.005>
- Smedley, P., & Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517–568. Retrieved from https://ac.els-cdn.com/S0883292702000185/1-s2.0-S0883292702000185-main.pdf?_tid=e1904151-1722-4d2a-8603-2eb6b751dad&acdnat=1525805353_fe1fe71975fd90400cb076942f1d88bb
- Smedley, P., Nicolli, H., Macdonald, D., Barros, A., & Tullio, J. (2001). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Science Direct*. Retrieved from https://ac.els-cdn.com/S0883292701000828/1-s2.0-S0883292701000828-main.pdf?_tid=2d65e9b0-c26d-4fac-b153-

ca1cece61b2d&acdnat=1521043624_9381eea0d34af5c4e3c7395bf40f0928

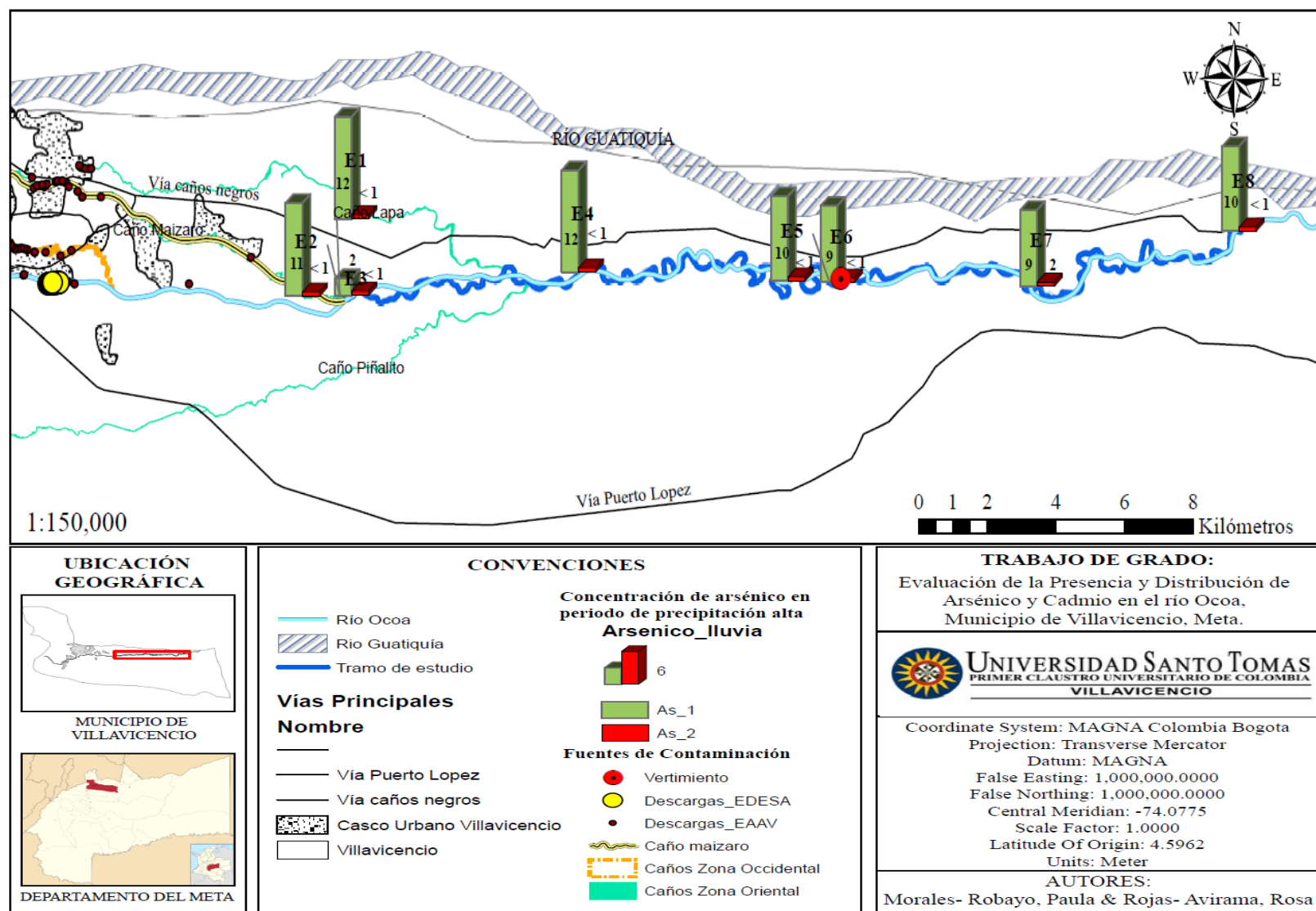
- Smedley, S., & Kinniburgh, D. (2001). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Science Direct*. Retrieved from https://ac.els-cdn.com/S0883292702000185/1-s2.0-S0883292702000185-main.pdf?_tid=cdbc6dc-4bec-4fc4-a7b6-cfccbc2599dd&acdnat=1521043569_ec4e383d642042ff03946cc062de1459
- The California Water Boards. State Water Resources Control Board. (2010a). Oxígeno Disuelto(OD). Retrieved from https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3110sp.pdf
- The California Water Boards. State Water Resources Control Board. (2010b). Temperatura. California. Retrieved from https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3120sp.pdf
- Trujillo, F. (2015). Indicios de biomagnificación de Mercurio total (Hg) en las especies del género Inia (Cetartiodactyla : Iniidae) en los ríos Amazonas y Orinoco (Colombia), 12(2), 88–92.
- Trujillo, F., Lasso, C., Diazgranados, M., Farina, O., Pérez, L., Barbarino, A., & González, M. (2010). Evaluación de la contaminación por mercurio en peces de interés comercial y de la concentración de organoclorados y organofosforados en el agua y sedimentos de la Orinoquia. Retrieved from <http://www.omacha.org/component/jdownloads/finish/13-articulos-cientificos/57-evaluacion-de-la-contaminacion-por-mercurio-en-peces?Itemid=0>
- Trujillo, J., & Torres, M. (2015). Niveles de contaminación en tres sectores de Villavicencio, a través del índice de geo-acumulación(I-geo). *Orinoquia*, 19(1), 109–117.
- USEPA. (2006). National Primary Drinking Water Regulations. Retrieved from <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>
- Vega, L., Styblo, M., Patterson, R., Cullen, W., Wang, C., & Germolec, D. (2001). Differential effects of trivalent and pentavalent arsenicals on cell proliferation and cytokine secretion in normal human epidermal keratinocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 172(3), 225–32. <https://doi.org/10.1006/taap.2001.9152>
- Villalba, A., & Gómez, A. (2011). Calidad del Agua en la Región Noreste del Estado de Sonora, México: Calidad del Agua en la Región Fronteriza Noreste del Estado de Sonora, México. Sonora, México: Editorial Académica Española.
- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of The Total Environment*, 366(2–3), 701–721. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2005.09.005>
- Williams, S., Aulenbach, D., & Clesceri, N. (1974). Sources and distribution trace metals in aquatic environments. *Aqueous-Environmental Chemistry of Metals*.

- Yuanyuan, L., Xinqiang, L., Niyungeko, C., Junjie, Z., & Guangming, T. (2017). A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta*, 178(May 2017), 324–338. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.033>
- Zafra Mejía, C. A., Temprano González, J., & Tejero Monzón, J. I. (2007). Contaminación por escorrentía superficial urbana: metales pesados acumulados sobre la superficie de una vía. *Ingeniería E Investigación*, 27(1), 4–10.
- Zamora. (2012). Química del Medio ambiente. In *Universidad de Granada* (pp. 1–16).

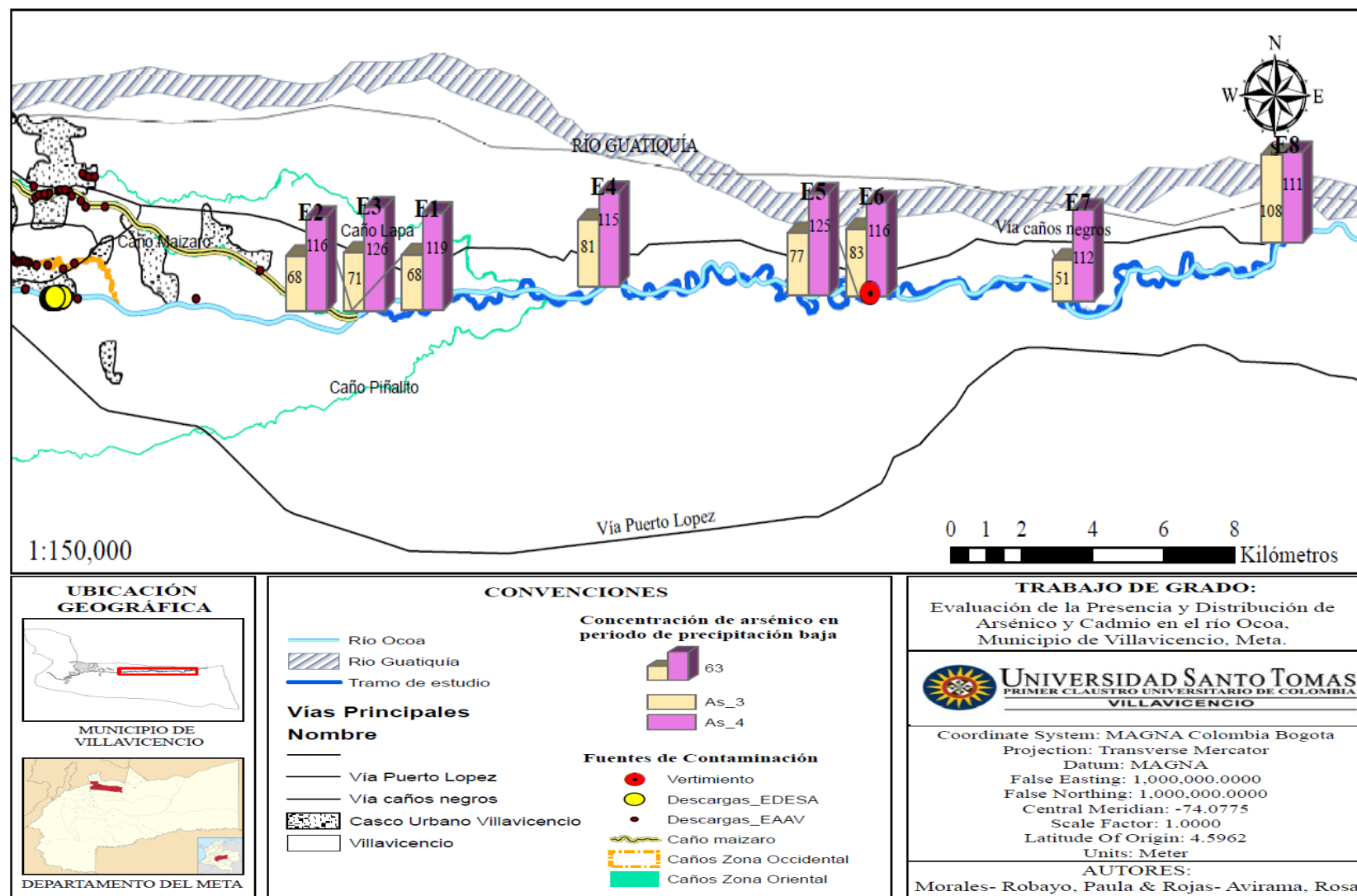
Apéndices



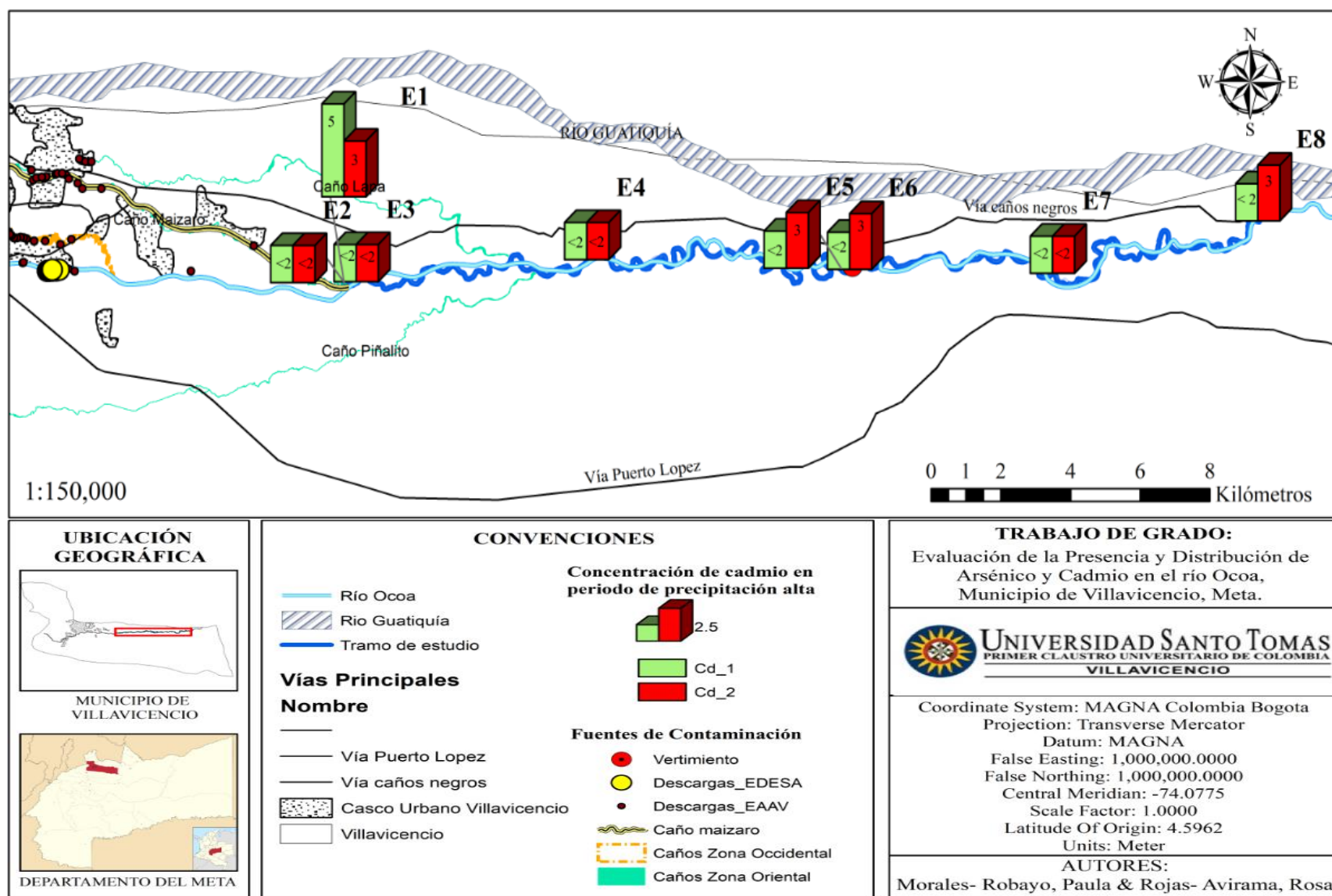
Apéndice A. Localización de la zona de estudio. Adaptado de “Software ArcGis”; por Morales & Rojas, 2018.



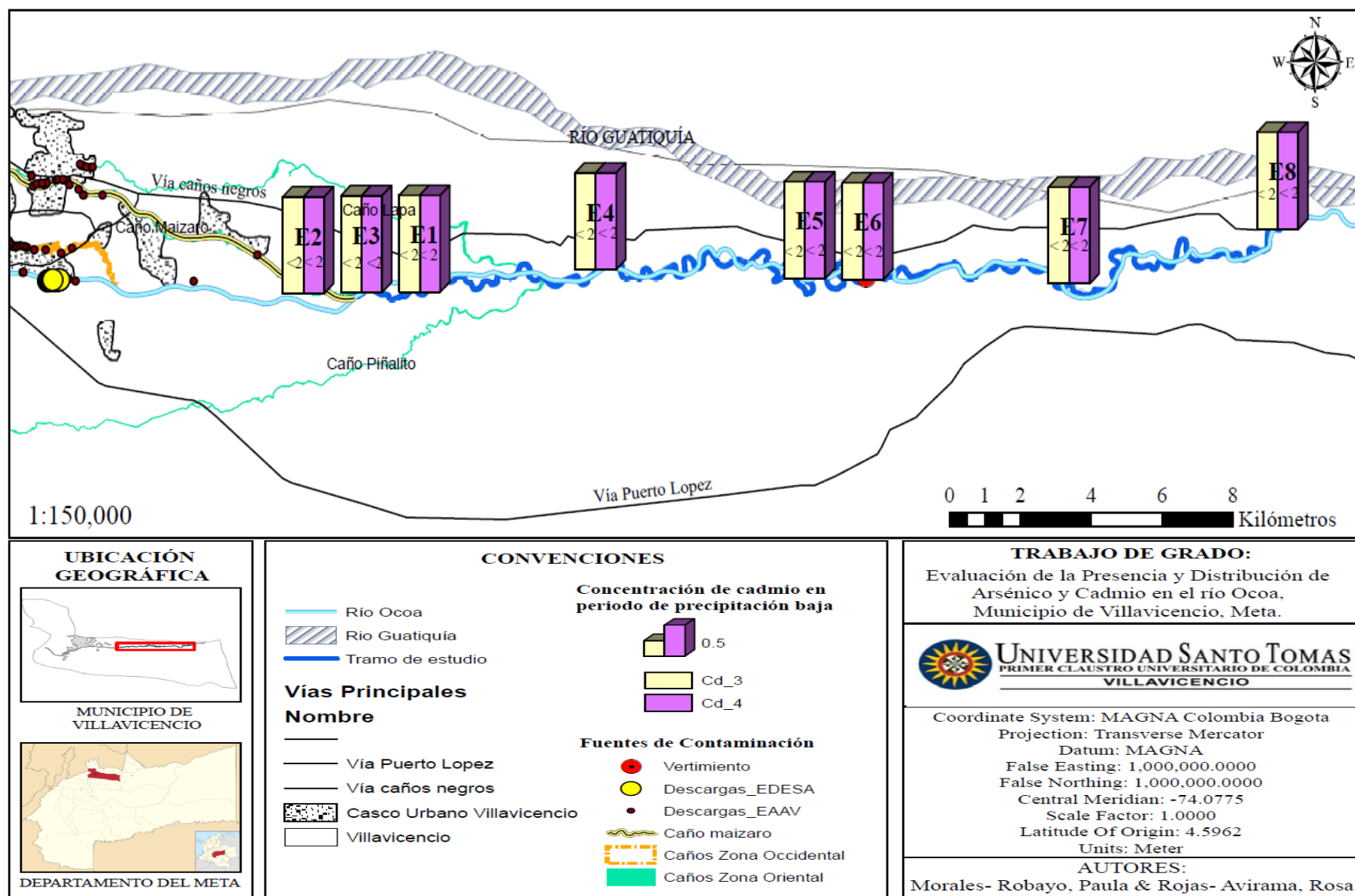
Apéndice B. Distribución de arsénico en periodo de precipitación alta. Adaptado de “Software ArcGis”; por Morales & Rojas, 2018.



Apéndice C. Distribución de arsénico en periodo de precipitación baja. Adaptado de “Software ArcGis”; por Morales & Rojas, 2018.



Apéndice D. Distribución de cadmio en periodo de precipitación baja. Adaptado de “Software ArcGis”; por Morales & Rojas, 2018.



Apéndice E. Distribución de cadmio en periodo de precipitación alta. Adaptado de “Software ArcGis”; por Morales & Rojas, 2018.