

HUMEDAL ALTOANDINO COLLOTACOA

Biodisponibilidad de metales en sedimentos del bofedal

**Mario Vladimir Leyva Collas
Antonio Manuel Otoyá Zelada
Eliás Fernando Haro Aro
Laura Isabel Gutiérrez Escarcena
Haniel Solís Muñoz**



Religación
Press

Colección Química

Humedal Altoandino Collotacocha

Biodisponibilidad de metales en sedimentos del bofedal

Mario Vladimir Leyva Collas
Antonio Manuel Otoy Zelada
Elias Fernando Haro Aro
Laura Isabel Gutierrez Escarcena
Haniel Solís Muñoz

Religación **P**ress

ChemistryCollection

Collotacocha High Andean Wetland

Bioavailability of metals in wetland sediments

Mario Vladimir Leyva Collas
Antonio Manuel Otoy Zelada
Elias Fernando Haro Aro
Laura Isabel Gutierrez Escarcena
Haniel Solís Muñoz

Religación Press

Religación Press

Equipo Editorial / Editorial team

Eduardo Díaz R. Editor Jefe

Roberto Simbaña Q. | Director Editorial / Editorial Director |

Felipe Carrión | Director de Comunicación / Scientific Communication Director |

Ana Benalcázar | Coordinadora Editorial / Editorial Coordinator|

Ana Wagner | Asistente Editorial / Editorial Assistant |

Consejo Editorial / Editorial Board

Jean-Arsène Yao | Dilrabo Keldiyorovna Bakhronova | Fabiana Parra | Mateus Gamba Torres | Siti Mistima Maat | Nikoleta Zampaki | Silvina Sosa

Religación Press, es parte del fondo editorial del Centro de Investigaciones CICHSHAL-RELIGACIÓN | Religación Press, is part of the editorial collection of the CICHSHAL-RELIGACIÓN Research Center |

Diseño, diagramación y portada | Design, layout and cover: Religación Press.

CP 170515, Quito, Ecuador. América del Sur.

Correo electrónico | E-mail: press@religacion.com

www.religacion.com

Disponible para su descarga gratuita en | Available for free download at | <https://press.religacion.com>

Este título se publica bajo una licencia de Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0)
This title is published under an Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) license.



Humedal Altoandino Collotacocha. Biodisponibilidad de metales en sedimentos del bofedal

Collotacocha High Andean Wetland. Bioavailability of metals in wetland sediments
Pântano alto andino de Collotacocha. Biodisponibilidade de metais em sedimentos de áreas úmidas

Derechos de autor Copyright:	Religación Press© Mario Vladimir Leyva Collas©, Antonio Manuel Otoya Zelada©, Elías Fernando Haro Aro©, Laura Isabel Gutierrez Escarcena©, Haniel Solís Muñoz©
Primera Edición: First Edition:	2024
Editorial: Publisher:	Religación Press
Materia Dewey: Dewey Subject:	660 - Ingeniería Química
Clasificación Thema: Thema Subject Categories	TDC - Química industrial e ingeniería química
BISAC:	SCI013000 SCIENCE / Chemistry / General
Público objetivo: Target audience:	Profesional / Académico Professional / Academic
Colección: Collection:	Ingeniería Química
Soporte/Formato: Support/Format:	PDF / Digital
Publicación: Publication date:	2024-06-20
ISBN:	978-9942-664-01-3

Nota: el libro retoma y amplía, por un grupo de investigadores, lo mostrado en la tesis “Influencia de la relación de concentración ácido húmico y ácido fúlvico en la biodisponibilidad de metales pesados en el sedimento del humedal Altoandino Collotacocha – Recuay – Ancash” presentada ante la Universidad Nacional De Trujillo por Mario Vladimir Leyva Collas en 2022.

Note: the book takes up and expands, by a group of researchers, what was shown in the thesis “Influencia de la relación de concentración ácido húmico y ácido fúlvico en la biodisponibilidad de metales pesados en el sedimento del humedal Altoandino Collotacocha – Recuay – Ancash” presented to the Universidad Nacional De Trujillo by Mario Vladimir Leyva Collas in 2022.

APA 7

Leyva Collas, M. V., Otoya Zelada, A. M., Haro Aro, E. F., Gutierrez Escarcena, L. I., y Solís Muñoz, H. (2024). *Humedal Altoandino Collotacocha. Biodisponibilidad de metales en sedimentos del bofedal*. Religación Press. <https://doi.org/10.46652/ReligacionPress.157>

[Revisión por pares]

Este libro fue sometido a un proceso de dictaminación por académicos externos (doble-ciego). Por lo tanto, la investigación contenida en este libro cuenta con el aval de expertos en el tema quienes han emitido un juicio objetivo del mismo, siguiendo criterios de índole científica para valorar la solidez académica del trabajo.

[Peer Review]

This book was reviewed by an independent external reviewers (double-blind). Therefore, the research contained in this book has the endorsement of experts on the subject, who have issued an objective judgment of it, following scientific criteria to assess the academic soundness of the work.

Sobre los autores/ About the authors

Mario Vladimir Leyva Collas

<https://orcid.org/0000-0002-4623-1782>

Universidad Nacional Santiago Antúnez De Mayolo | Huaraz | Perú
mleyvac@unasam.edu.pe

Químico de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Magister en Gestión Ambiental en la Universidad Santiago Antúnez de Mayolo, Doctor en Ingeniería Química Ambiental en la Universidad Nacional de Trujillo.

Antonio Manuel Otoy Zelada

<https://orcid.org/0000-0001-6460-969X>

Universidad Nacional De Trujillo | Trujillo | Perú
amotoyaz@unitru.edu.pe

Doctor en Ingeniería Química Ambiental, Título profesional de Ingeniero Químico, experiencia docente en la Universidad Nacional Santiago Antúnez de Mayolo (UNASAM), área ciencias básicas y en la Universidad Nacional de Trujillo (UNT), área de Ingeniería Química.

Elias Fernando Haro Aro

<https://orcid.org/0000-0002-7989-6668>

Universidad Nacional De Trujillo | Trujillo | Perú
eharoa@unitru.edu.pe

Doctor en Ingeniería Química Ambiental, Título profesional de Ingeniero Químico, experiencia docente en la Universidad Cesar Vallejo (UCV), ciencias básicas y en la Universidad Nacional de Trujillo (UNT), Ingeniería Ambiental.

Laura Isabel Gutierrez Escarcena

<https://orcid.org/00000-0001-7705-2106>

Universidad Nacional De Trujillo | Trujillo | Perú
lgutierrez@unitru.edu.pe

Doctor en Ingeniería Química Ambiental, Título profesional de Ingeniero Químico, experiencia docente en la Universidad Nacional de Trujillo (UNT), Ingeniería Ambiental.

Haniel Solís Muñoz

<https://orcid.org/0000-0002-9482-9818>

Universidad Nacional De Trujillo | Trujillo | Perú

hsolism@unitru.edu.pe

Ingeniero Químico con títulos de pregrado, maestría y doctorado de la Universidad Nacional de Trujillo. Experto en Ingeniería Química Ambiental, asesor y jurado de tesis. Docente en Química, Cultura Ambiental, Termodinámica, Diseño de Plantas de Tratamiento y más. Apasionado por música andina y natación.

Resumen

El presente libro analiza la biodisponibilidad de metales pesados en el sedimento del bofedal Collotacocha, en presencia de ácidos húmicos y fúlvicos. Esta evaluación se centra en la proporción de ácidos orgánicos (húmicos y fúlvicos) y la especiación de metales pesados en el sedimento mediante la técnica de extracción química secuencial de Tessier. Se recolectaron muestras en 4 estaciones para analizar la concentración de metales como aluminio, arsénico, hierro y plomo, así como su especiación mediante el método de Tessier. Estos análisis se llevaron a cabo en el laboratorio de la UNASAM. Los resultados indican una mayor presencia de ácidos húmicos en comparación con los fúlvicos. La extracción secuencial revela la presencia de metales asociados a la fracción orgánica y al material lisogénico. En conjunto, los hallazgos sugieren que, dada la mayor concentración de ácidos húmicos, la biodisponibilidad de metales en el sedimento del bofedal Collotacocha es reducida.

Palabras clave: Método Tessier; metales pesados; humedal; ácidos húmicos

Abstract

This book analyzes the bioavailability of heavy metals in the sediment of the Collotacocha wetland, in the presence of humic and fulvic acids. This evaluation focuses on the proportion of organic acids (humic and fulvic) and the speciation of heavy metals in the sediment using the Tessier sequential chemical extraction technique. Samples were collected at 4 stations to analyze the concentration of metals such as aluminum, arsenic, iron and lead, as well as their speciation by the Tessier method. These analyses were carried out at the UNASAM laboratory. The results indicate a higher presence of humic acids compared to fulvic acids. Sequential extraction reveals the presence of metals associated with the organic fraction and lysogenic material. Overall, the findings suggest that, given the higher concentration of humic acids, the bioavailability of metals in the sediment of the Collotacocha wetland is reduced.

Keywords: Tessier method; heavy metals; wetland; humic acids.

Resumo

Este livro analisa a biodisponibilidade de metais pesados no sedimento da área úmida de Collotacocha, na presença de ácidos húmicos e fúlvicos. Essa avaliação se concentra na proporção de ácidos orgânicos (húmicos e fúlvicos) e na especiação de metais pesados no sedimento usando a técnica de extração química sequencial de Tessier. Foram coletadas amostras em 4 estações para analisar a concentração de metais como alumínio, arsênico, ferro e chumbo, bem como sua especiação pelo método de Tessier. Essas análises foram realizadas no laboratório da UNASAM. Os resultados indicam uma presença maior de ácidos húmicos em comparação com os ácidos fúlvicos. A extração sequencial revela a presença de metais associados à fração orgânica e ao material lisogênico. Em geral, as descobertas sugerem que, dada a maior concentração de ácidos húmicos, a biodisponibilidade de metais no sedimento da área úmida de Collotacocha é reduzida.

Palavras-chave: método Tessier; metais pesados; zonas úmidas; ácidos húmicos.

Contenido

[Peer Review]	6
Sobre los autores/ About the authors	8
Resumen	10
Abstract	10
Resumo	11
Introducción	18
Realidad Problemática	22
Capítulo 1	26
Marco de referencia	26
Conceptos elementales	27
Humedal	27
Humedal Altoandino	27
Metales Pesados	27
Contaminación de sedimentos por Metales Pesados	28
Ácido húmico	28
Ácido fúlvico	29
Movilidad y biodisponibilidad de metales	30
Absorción de metales por las plantas	31
Especiación de metales pesados en sedimento por extracción secuencial	32
Justificación	33
Problema	35
Capítulo 2	38
Proceso de investigación	38
Objeto de estudio	39
Ubicación	39
Hidrografía	40
Cobertura vegetal	40
Geología	40

Instrumentación	41
Muestreo de calidad de agua	41
Muestreo de sedimentos	43
Muestreo de vegetación	46
Adsorción de metales pesados en ácidos húmicos	49
Evaluación de la actividad quelante de metales pesados en ácidos fúlvicos	49
Métodos y técnicas	50
Métodos de análisis	50
Análisis granulométrico de sedimentos	50
Análisis de datos de campo	51
Análisis de metales en Aguas, sedimentos y vegetación	51
Análisis de los ácidos orgánicos	52
Método de especiación de metales en sedimentos	53

Capítulo 3 **57**

Exploración de datos	57
Análisis granulométrico de sedimentos	58
Parámetros de campo en calidad de agua	58
Análisis de calidad de agua	59
Análisis de pH y potencial redox en sedimentos	60
Análisis de ácidos orgánicos en sedimentos	60
Análisis de metales pesados en sedimentos	63
Análisis de metales pesados (Al, As, Fe y Pb) en vegetación	64
Especiación de metales en sedimentos	66
Biodisponibilidad de metales pesados en sedimentos	68

Capítulo 4	70
Análisis de datos descriptivos	70
Conclusiones	76
Recomendaciones	77

Referencias **79**

Tablas

Tabla 1. Estaciones de muestreo de calidad de agua	42
Tabla 2. Estaciones de muestreo de sedimento	44
Tabla 3. Estaciones de muestreo de cobertura vegetal	47
Tabla 4. Método de análisis de metales	51
Tabla 5. Método de análisis de ácidos húmicos y fúlvicos	53
Tabla 6. Resultados de análisis granulométrico del sedimento	58
Tabla 7. Resultados: parámetros de campo de las aguas del río Uquian	59
Tabla 8. Resultados: análisis de calidad de agua del río Uquian	59
Tabla 9. Resultados: análisis de pH y potencial redox en el sedimento del humedal Collotacocha	60
Tabla 10. Resultados: análisis composición de ácidos orgánicos del sedimento del humedal Collotacocha	61
Fuente: Leyva Collas, 2022	61
Tabla 11. Resultados: análisis de metales pesados del sedimento del humedal de Collatacocha	63
Tabla 12. Resultados: metales pesados en la vegetación del Humedal Collotacocha	65
Tabla 13. Resultados de la especiación de metales del sedimento del humedal Collotacocha	66
Tabla 14. Metales biodisponibles en relación a los ácidos húmicos y fúlvicos	68

Figuras

Figura 1. Molécula del ácido húmico	29
Figura 2. Molécula de ácido fúlvico	30
Figura 3. Ubicación del Humedal Altoandino Collotacoha	39
Figura 4. Muestreo de agua	43
Figura 5. Localización de puntos de muestreo en áreas irregulares	44
Figura 6. Partición de muestras de sedimento	45
Figura 7. Muestreo de sedimento	46
Figura 8. Muestreo de cobertura vegetal	48
Figura 9. Mapa de puntos de muestreo	48
Figura 10. Muestras de sedimento y cobertura vegetal	52
Figura 11. Diagrama de extracción de ácidos húmicos	53
Figura 12. Procedimiento de análisis de especiación de metales	55
Figura 13. Comportamiento de los ácidos fúlvicos y húmicos según su pH	61
Figura 14. Porcentaje de los ácidos fúlvicos y húmicos	62
Figura 15. Concentración de metales en sedimentos	64
Figura 16. Concentración de metales en vegetación	65
Figura 17. Especiación de metales en sedimentos	67

Humedal Altoandino Collotacocha

Biodisponibilidad de metales en sedimentos
del bofedal

Introducción

Se calcula que los humedales, ocupan alrededor de 1 280 millones de hectáreas en todo el planeta, aunque estas varían significativamente entre los distintos estudios realizados y dependen del concepto de humedal usado y de los métodos para delimitarlos (Luna, 2005; RAMSAR, 2009).

Los humedales son ecosistemas con un alto grado de humedad y una abundante vegetación, con resaltantes características biológicas, físicas y químicas, que le otorgan un elevado potencial auto depurador. Desde la década de los 70, en diversos países del mundo se vienen usando a los humedales naturales como sistemas de tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados, en base al conocimientos de estos ecosistemas se comenzaron a diseñar sistemas de tratamiento simulando a estos, lo que dio origen a la construcción de humedales artificiales con destacada eficiencia en la remisión de contaminantes como los nitratos, fosfatos y metales pesados, encontrándose en los humedales un alternativa de tratamiento de aguas residuales de bajo costo de instalación y operación (Lahora, 2007).

En Cuba se han desarrollado múltiples investigaciones sobre el uso de humedales contruidos de flujo subsuperficial para la remisión de contaminantes en aguas residuales domésticas, así como de industriales (Pérez et al., 2014). Los resultados obtenidos muestran que los humedales artificiales como sistemas de tratamiento son eficientes para una gran cantidad de contaminantes

(Izquierdo, 2013). En el tratamiento de aguas residuales con contenido de metales pesados tales como el cromo los humedales construidos de flujo subsuperficial, usando plantas emergentes como la *Typhadiminguensis*, *Cyperusluzulaes*, *Cyperus feras* y *CyperusAlternifolius* mostraron una alta eficiencia a escala de laboratorio (Vera y Gonzales, 2015).

Los humedales remueven contaminantes a través de diversos procesos como son la sedimentación, degradación microbiana, absorción, adsorción, volatilización y procesos químicos (Stearman et al., 2003). Estos humedales acondicionados de manera adecuada resultan convirtiéndose en una interesante opción para usarse como tratamiento secundario y terciario inclusive de las aguas de desecho domestico e industrial.

Las investigaciones recientes evidencian la existencia de correlaciones entre los metales pesados y los acido orgánicos como es el caso de los ácidos húmicos. Estas interacciones son usadas como mecanismos causantes del secuestro de metales en suelos contaminados y fases acuosas como un mecanismo fitoremediador. Los ácidos orgánicos (húmicos y fúlvicos) son de trascendental importancia en el ambiente, debido a la capacidad que tienen los acido fúlvicos en formar complejos con los cationes metálicos con características de alta solubilidad, mayor biodisponibilidad y movilidad al tratarse de moléculas pequeñas y contar con grupos funcionales ácidos en cantidades elevadas, mientras que los ácidos húmicos ejercen una mayor capacidad de inmovilizar y concentrar metales en suelos y sedimentos (Nieto et al., 2010).

Los metales se concentran en estratos sedimentarios preferentemente ligado a los ácidos fúlvicos hace a estos potencialmente más móviles, por lo que los sedimentos pueden actuar como potenciales fuentes de estos hacia la columna de agua, mientras que los ácidos húmicos inmovilizan a los metales en los sedimentos (Bargiela, 2015).

Dueñas en el 2015 concluyó que los ácidos fúlvicos manifiestan mayor afinidad a los cationes para formar quelatos a pH básicos, por lo que se recomienda implementar procesos de remoción de metales en aguas o sedimentos a pH mayores o iguales a 11. El uso de ácidos fúlvicos permite una alta eficiencia en la remoción de metales tales como Cd (entre 80% y 100%), Pb (23% a 99%), As (44% a 97%) y para el Hg alrededor del 13% lo que evidencia su alta capacidad de remoción (Dueñas et al., 2015).

En estudios realizados a cerca de extracciones de metales pesados en las plantas de tratamiento, es importante precisar, en qué forma química se encuentran estos cationes, así mismo es necesario señalar a que tipo de sustrato se encuentra aligado estos metales en el sedimento. El método de extracciones químicas secuenciales muestra información que permite entender cómo actúan los metales en el sedimento, por ejemplo, su movilidad. Este procedimiento es ampliamente utilizado en estudios de evaluación ambiental, sin embargo, es importante aclarar que su capacidad de separación y especificación de los extractos geoquímicos presenta algunas deficiencias, aunque, brinda importante información para la comprensión de sus propiedades químicas, así como si el metal

tiende a tener una elevada movilidad o no en el sedimento (Hamdoun et al., 2015).

Las experiencias realizadas en la ciudad de la Unión (Murcia) donde se aplicaron ácidos húmicos a suelos contaminados por metales, arrojó resultados que determinaban la inmovilización de metales en este sustrato, viendo en ella una oportunidad valiosa de aplicación en los procesos de fitorremediación debido al alto contenido de metales en este suelo. Se concluye que la inmovilización de estos metales se debe a la formación de quelatos reacción que produce con el desprendimiento de protones, lo que genera condiciones acidas al suelo (Vargas, 2016).

Reyes (2018), encontró valores para el umbral de coagulación, que mostraron que los ácidos húmicos son de menor hidrofiliidad comparados con los ácidos fúlvicos, lo que sugiere estar asociado a una menor presencia de grupos funcionales ionizables en su estructura, que son determinantes en la afinidad por un disolvente polar como el agua. Lo anterior conlleva a que los ácidos húmicos tendrán mayor susceptibilidad a la coagulación cuando en el suelo se incrementa el contenido de sales disueltas, como ocurre por exceso de fertilizantes, salinización u otras labores agrícolas.

Los métodos de extracción química secuencial se aplican en geología con la finalidad de determinar la especiación o biodisponibilidad de los metales traza en suelos, sedimentos o roca (López, 2002), información difícil de conseguir a partir de un análisis químico clásico de la muestra. El método de Tessier consiste

en aplicar extracciones selectivas en cuatro etapas, para precisar la solubilidad decreciente que experimentan los iones metálicos. Las dos primeras extracciones representan mayor riesgo para la biota y es la primera extracción la fase de mayor biodisponibilidad.

Dentro de la extracción química secuencial, la fracción intercambiable representa a los metales adsorbidos débilmente; retenidos sobre la superficie sólida mediante una interacción electrostática relativamente débil, así como a los metales que pueden ser liberados por procesos de intercambio iónico y a los metales que pueden ser coprecipitados con carbonatos los más fácilmente disponibles desde el punto de vista ambiental (Gleyzes et al., 2002). En tanto la fracción fácilmente reducible, simula condiciones anoxicas tal como ocurre en un medio natural y corresponde a los metales que son termodinámicamente inestables y potencialmente disponibles, aquellos unidos a óxidos de Fe y Mn (Hall et al., 1999). La fracción oxidable, representa a los metales que están unidos orgánicamente o se presentan como minerales oxidables, por ejemplo, los sulfuros. Los metales de esta fracción no son considerados muy móviles o biodisponibles (Filgueiras et al., 2002).

Realidad Problemática

Generalizar criterios para explicar los efectos que producen los elementos metálicos como contaminantes es difícil, puesto que estos impactos no se manifiestan en forma idéntica en suelos con características diferentes (particularmente con valores de pH

diferente), o con diferentes metales; la toxicidad que presentan los metales en su condición de contaminantes del suelo debe enfocarse por su biodisponibilidad. Si dicha biodisponibilidad es elevada, los metales contaminantes del suelo pueden incluso alcanzar a los seres humanos a través de la cadena trófica; la contaminación del suelo debido a los metales pesados no es como se cree un problema únicamente puntual de la zona de vertimiento, sino que su movilidad puede hacer que estos se incorporen a los alimentos y de allí al organismo humano generando alteraciones metabólicas y envenenamientos (Barrio, 2017).

Los compuestos húmicos vienen a ser sustancias de coloración amarillenta a negruzca, con peso molecular considerablemente elevado, sintetizado mediante reacciones de orden secundario que involucra la presencia de microorganismos. Los ácidos húmicos reaccionan con metales para formar quelatos poco solubles, inmovilizando de esta manera al metal y reduciendo significativamente su absorción por pastos (baja biodisponibilidad). Muy por el contrario, los ácidos fúlvicos producen quelatos altamente solubles, bastante móviles, fáciles de ser absorbidos por pastos u otras plantas. No obstante, cabe indicar que, a causa de la elevada concentración de los ácidos húmicos en los suelos, la mayor parte de los metales se encuentran formando complejos con estos, convirtiéndose de esta manera en un importante reservorio de estos o para la cobertura vegetal (Pineda, 2007).

La toxicidad que presentan los metales como el plomo y cadmio sobre pastos como la *Brachiaria arrecta*, se traducen en modificaciones

de su morfoanatomía, las que pueden manifestarse como distorsiones de tejidos en la raíz, tallos y hojas, consecuentemente, este daño por contaminación de metales a la sanidad vegetal se manifiesta inhibiendo funciones biológicas en estos como es el caso de su actividad nutritiva, el proceso de alimentación, actividad fotosintética, ciclo de la célula y desarrollo de tejidos. La toxicidad iónica con estos metales causo daño inminente en la ultraestructura de las raíces, lo que afecto los mecanismos específicos de la nutrición vegetal en función de absorber, translocar y acumular nutrientes necesarios para su metabolismo, por ende las adaptaciones específicas de estas poaceas frente al estrés metalífero no presento los mecanismos de resistencia que redujeran la entrada en la planta de estos tóxicos, o una vez absorbidos permiten su almacenamiento en lugares no perjudiciales para las células (Peláez, 2014).

Capítulo 1

Marco de referencia

Conceptos elementales

Humedal

Según la Convención Relativa a los Humedales de Importancia Internacional (RAMSAR), define a los humedales son zonas donde el agua es el principal factor que controla el medio y al vida animal y vegetal dentro de esta, los humedales se encuentran donde el nivel freático seta muy cerca de la superficie terrestre o sobre ella o donde la tierra está cubierta por agua con poca profundidad (Ramsar, 2002).

Humedal Altoandino

Según RAMSAR los humedales altoandinos están catalogados como ecosistemas frágiles provocados por causas naturales como pueden ser el cambio climático, tiempos prolongados de sequía en parte en la puna y las acciones del hombre sobre esta, como las actividades agrícolas carentes de sostenibilidad, el pastoreo no controlado y la minería a tajo abierto intensiva. La mayoría de los humedales de alta montaña se están extinguiendo de forma muy rápida, particularmente por un manejo inadecuado y la falta de conocimiento sobre su valor económico y ecológico (Ramsar, 2002).

Metales Pesados

Están considerados como metales pesados todos aquellos elementos con densidad igual o mayor a 5g/cm³, o con un numero

atómico que excede 20, en estos se incluye a los metales del grupo de los alcalinos y alcalino térreos. Estos metales se encuentran en la superficie terrestre en concentraciones inferiores al 0,1%, a excepción del Fe. De acuerdo a sus propiedades biológicas, encontramos a los metales agrupados en dos: los oligometales que importantes para el organismo humano, pero en pequeñas concentraciones (Co, Cr, Mo, Mn, Se y Zn), y aquellos metales sin actividad biológica determinada, cuya presencia en el organismo pueden llegar a ser altamente tóxicos (Cd, Hg, Pb, Sb, Bi) (Álvarez, 2004).

Contaminación de sedimentos por Metales Pesados

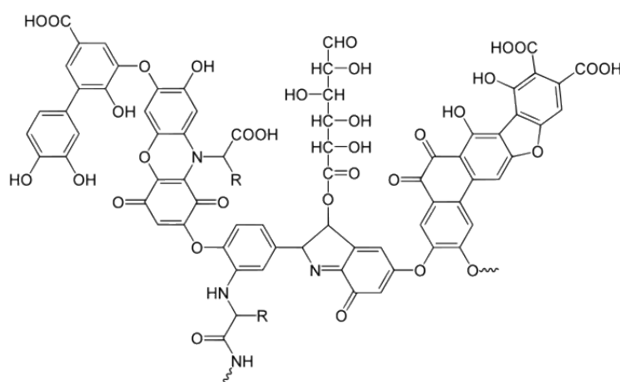
Los sedimentos en cuerpos de agua están formados principalmente por la fracción de partículas sedimentables (orgánicas o inorgánicas), sólidos suspendidos y descomposición de materia orgánica generado por procesos aeróbicos, incorporados al cuerpo de agua por efluentes domésticos y escorrentía superficial (Del Castillo, 2008). Incremento de caudal del cuerpo de agua, variaciones de la dinámica fluvial, así como la variación de pH, concentración salina y variación del potencial redox del agua son responsables de la movilidad y la capacidad de resolubilizar de los elementos químicos atrapados en el sedimento, incrementando notoriamente su toxicidad como suele suceder con los metales pesados. (Herrera et al., 2013).

Acido húmico

Los ácidos húmicos son sólidos amorfos, de color marrón oscuro de estructura polimérica, con baja solubilidad en el agua y en

una diversidad de solventes no polares, constituido principalmente de radicales aromáticos del tipo fenólico y nitrogenados, también cíclicos (indol, pirimidina, purina y etc.), y aminoácidos alifáticos. Los compuestos aromáticos fenólicos forman parte de la red de carbonos dentro de la molécula del ácido húmico, la existencia de puentes que podrían ser el oxígeno, carbono o nitrógeno que unen los anillos aromáticos, le dan una estructura porosa y esponjosa al ácido húmico (Cepeda, 1992; Leyva, 2017).

Figura 1. Molécula del ácido húmico



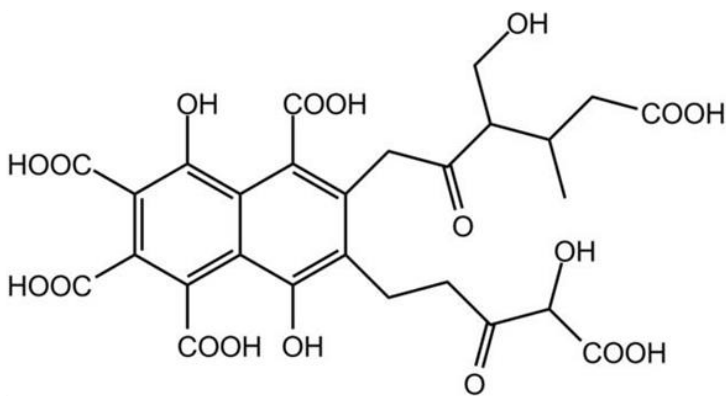
Fuente: Leyva Collas, 2022

Ácido fúlvico

Constituido por una serie de compuesto sólidos y semi sólidos, amorfos de color amarillento y naturaleza coloidal, fácilmente dispersable en agua y no precipitable por los ácidos, susceptible en cambio a experimentar floculación den determinadas condiciones de

pH y concentración de cationes no alcalinos (Lora, 1994; Leyva, 2017).

Figura 2. Molécula de ácido fúlvico



Fuente: Leyva Collas, 2022

Movilidad y biodisponibilidad de metales

Según Leyva (2017), los factores que son determinantes para la movilidad de iones metálicos en los sedimentos se enuncian a continuación:

- Naturaleza del contaminante: origen del ion metálico y compuesto que forma al depositarse.
- Características físicas y químicas del sedimento: pH, capacidad reductora u oxidativa, distribución de iones en la fase acuosa, presencia de cationes intercambiables en el

sedimento, concentración de carbonatos, concentración de materia orgánica, textura, etc.

- Condiciones ambientales: reducción del pH, cambios de temperatura y contenido de agua, etc.

Por tanto, podemos afirmar que la movilidad de metales es inherente a los factores antes mencionados, principalmente a aquellos que inciden en la movilidad desde el componente sólido al líquido.

Absorción de metales por las plantas

Los pastos expuestos a metales presentes en la masa acuosa de los sedimentos ven incrementada su predisposición a asimilarlos, pero la eficiencia de esta es función de su biodisponibilidad. Se encuentran biodisponibles cuando se encuentran soluble en forma iónica en el suelo. Además, la parte reticular de las plantas segrega sustancias químicas responsables de modificar el pH y actúan como ligando de metales, denominados fitometaloformas, facilitando el incremento de su biodisponibilidad (Sánchez, 2015).

En la vegetación el agua, los metales y nutrientes ingresan a través de sus raíces; y de allí son transportados a las células y a los compartimentos sub celulares por medio de las proteínas. Estas proteínas transportadoras no actúan de manera específica para cada elemento metálico, por lo que puede generar el ingreso de metales tóxicos a la célula y limitar la absorción de otros metales (Azpilicueta et al. 2010). La movilidad del metal una vez dentro de la raíz, va

depender de las características de este, del tipo de planta y la edad de esta durante la exposición (Sánchez, 2015).

Especiación de metales pesados en sedimento por extracción secuencial

Según Rosas (2001) y Leyva (2017), la técnica de extracciones químicas secuenciales, permite remover constituyentes importantes del sedimento como los: CO_2 , óxidos de Hierro y Manganeseo, compuestos orgánicos y metales ligados los minerales del sedimento. En la mayoría de las extracciones químicas secuenciales se separa al metal en cuatro fragmentos:

- Los metales que están presentes como iones de intercambio y asociados a carbonatos, pueden ser fácilmente liberados por cambios ambientales o por descenso en el pH.
- Metales adsorbidos a óxidos de Fe y Mn. Los metales en este fragmento son liberados en condiciones reductoras y anoxias (potencial redox bajo).
- A metales ligados a materia orgánica. Los metales de esta fracción se liberan con facilidad cuando pasan a condiciones oxidantes.
- Fase residual o litogenica. Metales asociados a minerales formando estructuras cristalinas, los metales en esta fase son difícilmente liberados (Rosas, 2001).

Justificación

En condiciones naturales, la composición de las aguas continentales es afectada a consecuencia de procesos de disolución y erosión hídrica de las rocas y minerales que componen el cauce de estos, las reacciones químicas de agua con las rocas pueden producir la incorporación de metales en altas concentraciones. La oxidación de minerales sulfurados existentes en las riberas de los recursos hídricos, presentes en condiciones determinadas pueden dar origen a los drenajes ácidos de roca (DAR).

Los DAR se origina cuando se dan procesos de oxidación de minerales sulfurados por exposición al aire y al agua, dando lugar de esta manera cuerpos de agua con pH ácidos, alta concentración de metales disueltos (Al, AS, Fe, Pb, Etc.) con alta movilidad hacia suelos y pastos.

El drenaje ácido de roca que se genera produce una serie de impactos al ambiente como la contaminación del agua, de los suelos, de los pasto y alteraciones de la armonía paisajística, esta incide de manera directa en las actividades como la agricultura, ganadería y turismo.

La micro cuenca del rio Uquian es un área afectada por los DAR, que se han originado como consecuencia del cambio climático, que ha producido el retroceso glaciar y como consecuencia de ello se tienen extensas zonas mineralizadas expuestas al aire y agua, condiciones básicas para la generación del DAR, que por escorrenría

se incorporan al río, consecuentemente sus aguas con acidificadas (pH entre 3 y 4). La población de Canrey beneficiaria de las aguas del río Uquian ha visto afectada sus diversas actividades económicas, por la contaminación de estas. Un manejo adecuado del humedal natural Collotacocha existen en la parte alta de la microcuenca es una alternativa ecológica para la remisión de los contaminantes metálicos de estas aguas.

Es una preocupación latente de los pobladores de la localidad de Canrey, así como de sus autoridades la remediación de las aguas del río Uquian, ante esto los humedales naturales y artificiales se presenta como una opción de sistema de tratamiento; los que permiten recuperando el pH a intervalos adecuados e inmovilizando los metales disueltos en el agua a través de procesos como la bioacumulación, biosorción, quimiosorción, formación de quelatos con ácidos orgánicos (ácidos húmicos y fúlvicos). Conocer las variables que ayuden a disminuir la biodisponibilidad de los metales pesados dentro del sedimento de un humedal construido posibilita incremento su eficiencia en la remisión de metales en aguas contaminadas y de esta manera logra disminuir la concentración de metales en los pastizales que en ella existen.

El inminente peligro que significa la presencia de metales pesados en ecosistemas acuáticos así como terrestres, esto debidos a su posible ingreso a la cadena trófica, es de vital importancia buscar alternativas de tratamiento de metales pesados de bajo costo y amigables con el ambiente, siendo los humedales una alternativa a ello, la caracterización de los ácidos orgánicos presentes en el

sedimento de los humedales determinan la relación de los ácidos húmicos y fúlvicos responsables de la biodisponibilidad de los metales pesados en ella.

Problema

En base a lo expuesto, se plantea el problema siguiente:

¿Cómo influye concentración de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos en la biodisponibilidad de metales pesados del sedimento del humedal altoandino de Collotacocha – Recuay – Ancash?

Hipótesis

Concentraciones mayores de ácido húmico respecto al ácido fúlvico influye disminuyendo el grado de biodisponibilidad de metales pesados en el sedimento del humedal altoandino de Collotacocha.

Objetivos

El presente estudio tiene por finalidad evaluar la capacidad que tienen los sedimentos de los humedales para secuestrar metales pesados y cambiar su condición a biodisponibles, teniendo en cuenta las características químicas del sedimento y sus componentes en cuenta a materia orgánica, sustancias húmicas específicamente ácidos húmicos y fúlvicos.

Por lo que nos planteamos los siguientes objetivos.

Objetivo general

Evaluar la influencia de la concentración de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos en la biodisponibilidad de metales pesados en el sedimento del humedal altoandino de Collotacocha.

Objetivos específicos

- Determinar las condiciones físicas y químicas del humedal (granulometría, materia orgánica, pH, potencial redox) del sedimento del humedal altoandino Collotacocha.
- Determinar la concentración de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos en el humedal.
- Evaluar la extracción secuencial (método Tessier) del sedimento del humedal altoandino Collotacocha.
- Evaluar la concentración de metales totales y disponibles en el sedimento del humedal altoandino Collotacocha.

Capítulo 2

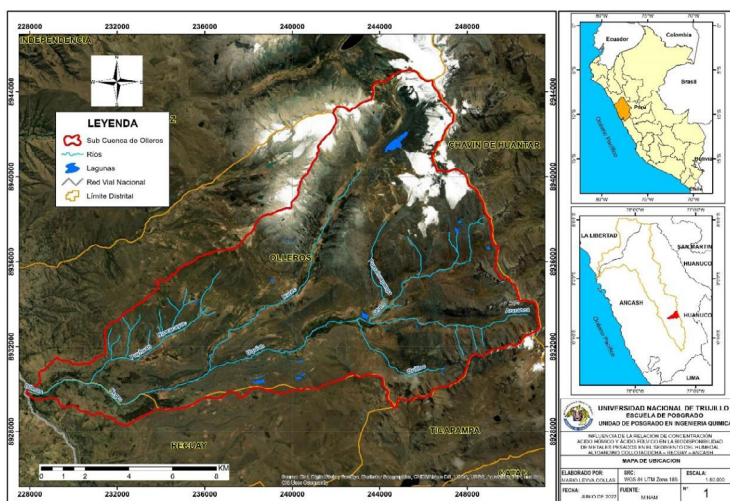
Proceso de investigación

Objeto de estudio

Ubicación

El Humedal altoandino Collotacocha es recorrido por el río Uquian, ubicado en la subcuenca del río Negro, distrito de Olleros, provincia de Huaraz, departamento de Ancash. El río Uquian es el principal aportante de agua al humedal, tiene sus orígenes en el nevado Huanchan, ubicada a una altitud de 5556 m.s.n.m., tenido un recorrido de este a oeste, con una longitud de 8 km., recibe la afluencia de los ríos Pumahuanca, Urhuash, Quilloc y Araranca en la parte alta de su recorrido. La subcuenca donde se encuentra el humedal objeto de estudio se encuentra limitada según coordenadas UTM Este 227975 m – 25137 y Norte 8929150 m – 8945123 m, ver figura 3 (Leyva, 2017).

Figura 3. Ubicación del Humedal Altoandino Collotacocha



Hidrografía

El río Uquian está ubicado en la localidad de Canrey, al margen derecho del río Santa; el área de estudio es recorrido por los tributarios de este río, formando así la subcuenca de Olleros o río Negro, con un rumbo predominante de este–oeste.

La denominación de río Negro es el arrastre gran cantidad de arcilla y limos negros en época de invierno. Este río tiene dos nacientes, por un lado, el río Arhuay que nace por el aporte de diversas lagunas en la quebrada Ututo; por otro lado, el río Rurec, tiene su origen en la laguna Pampa Raju o Verdecocha, al confluir estos dos ríos dan al nacimiento del río Negro (Cruz, 2006).

Cobertura vegetal

Los pastizales existentes en esta zona son de tres tipos de vegetación de un pajonal, bofedal y en menor cantidad césped de puna, este tipo de pastizal se caracterizan por poseer suelos húmedos de carácter temporal o permanente, que determinan el desarrollo de un tipo de plantas en particular como las del género *Distichia*, *Plantago*, *Calamagrostis*, *Alchemilla*, *Azorella* y constituyen fuentes de forraje durante los períodos de sequía (Chávez, 2011).

Geología

Las formaciones geológicas encontradas en la cuenca de estudio están formadas por principalmente por las siguientes unidades geológicas.

Formación Chicama; constituida por una secuencia de lutitas laminadas de color gris oscuro, siendo este el constituyente de mayor porcentaje, y de finas areniscas de color gris con bancos de cuarcita y areniscas claras. Rocas intrusivas; son parte del batolito de la cordillera Blanca y está conformada por rocas como granito, granodioritas y dioritas, que se caracterizan por ser impermeables y formar acuíferos; grupo Calipuy, constituida por piroclastos, derrames y brechas de composición dacítica, riolita y andesítica de colores morados, verdosos y amarillentos; depósitos aluviales, formado por arena, arcilla, grava y conglomerado semi consolidados, generalmente horizontales, asentándose en la parte media y baja de las márgenes de los ríos; depósitos fluvioglaciares, son acumulaciones de material morrénico y rellenos de arena, arcilla y grava de forma angulosa y sub-redondeada (Mallqui, 2011; Leyva, 2017).

Instrumentación

Muestreo de calidad de agua

La elección y ubicación de los puntos de colecta de muestras de agua, se realizaron tomando en cuenta los lineamientos contemplados en el Protocolo Nacional para el Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales (ANA, 2016). Se establecieron 02 estaciones de muestreo: el primero a 50 m aguas arriba del humedal y el segundo a 200 m aguas abajo del humedal, con la finalidad de evaluar la variación de la calidad de las aguas del río Uquian a su paso por el humedal objeto de nuestro estudio las misma que están indicadas en la Tabla 1 y Figura 9.

Tabla 1. Estaciones de muestreo de calidad de agua

Estación de Muestreo	Coordenadas		
	Longitud	Latitud	Altitud (msnm)
AH-01	02543193	8933248	4023
AH-02	0243068	8934296	4028

Fuente: Leyva Collas, 2022

Para la toma de muestra se procedió de la siguiente manera:

Seleccionar los recipientes, equipos y la indumentaria de seguridad para iniciar el proceso de muestreo.

Ubicar la zona de colecta que cumpla con las condiciones de fácil acceso, donde la corriente sea homogénea y presente una calma (baja turbulencia), con ello garantizaremos la representatividad.

Coger el frasco y enjuagarlo de 2 a 3 veces con el agua a muestrear y/o el recipiente usado para extraer la muestra.

Sumergir el frasco de 20 a 30 cm, en dirección opuesta a la corriente y llenar el frasco dejando un espacio libre del 1% del volumen total del frasco.

Añadir el preservante correspondiente (1 ml de ácido nítrico concentrado), verificar que el pH de la muestra sea de 1 a 2.

Etiquetar el frasco y colocarlo en una caja térmica que contenga un refrigerante (ice pack) para conseguir la temperatura de 5°C, luego embalar adecuadamente para su posterior traslado al laboratorio.

Debe evitarse coleccionar suciedad, películas superficiales o sedimentos del fondo del río.

Figura 4. Muestreo de agua



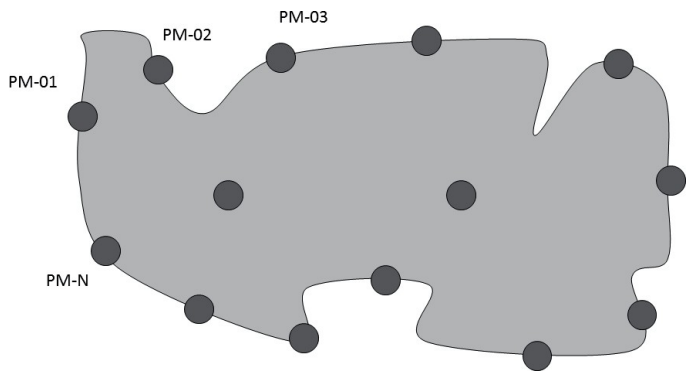
Fuente: Leyva Collas, 2022

Muestreo de sedimentos

La elección de las estaciones de muestreo y la colecta de muestras se realizaron tomando en cuenta las consideraciones establecidas en la Guía de Muestreo de Suelos del Ministerio del Ambiente del Perú (MINAM, 2014), los puntos de muestro se detallan en la Tabla 5. Se

determinaron ocho (08) estaciones de muestreo dentro del humedal, por el método simple aleatorio en base al área de estudio y la colecta de muestras se realizarán de la siguiente manera:

Figura 5. Localización de puntos de muestreo en áreas irregulares



Nota: tomado de la Guía para el Muestreo de Suelos del MINAM (2014).

Tabla 2. Estaciones de muestreo de sedimento

Estación de Muestreo	Coordenadas		
	Longitud	Latitud	Altitud (msnm)
DH-01	0243004	8932876	4023
DH-02	0243083	8932951	4022
DH-03	0243193	8933248	4023
DH-04	0243473	8933135	4031
DH-05	0243325	8933038	4026
DH-06	0243271	8932895	4029
DH-07	0243178	8932921	4028
DH-08	0243056	8932887	4025

Fuente: Leyva Collas, 2022

Se procedió a la toma de muestra de la siguiente manera:

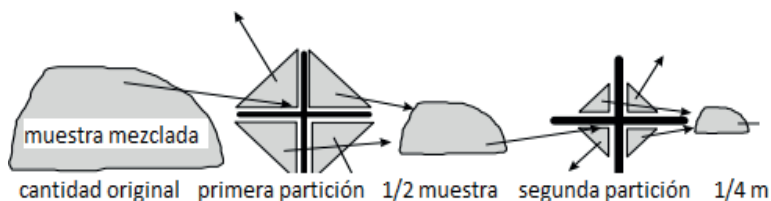
Una vez seleccionado el punto de toma de muestra se procede con la excavación de una calicata de 30cm de alto, seguidamente se extraen porciones de sedimentos con una pala.

Extraída las porciones de sedimento se procedió a una homogeneización mecánica y extracción de restos de vegetales y rocas.

Se seleccionó una porción de muestra de sedimento de 1kg. mediante el método del cuarteo, uno de los cuartos para enviar al laboratorio y el otro para el análisis granulométrico.

Las muestras escogidas en el cuarteo, se guardarán en bolsas de polietileno denso y trasladar en coolers a 6 °C a los laboratorios correspondientes.

Figura 6. Partición de muestras de sedimento



Fuente: Leyva Collas, 2022

Nota: tomado de la Guía para el Muestreo de Suelos del MINAM (2014).

Figura 7. Muestreo de sedimento



Fuente: Leyva Collas, 2022

Muestreo de vegetación

Para el muestreo vegetación se tendrá en cuenta la guía de Inventario de Flora y Vegetación del Ministerio del Ambiente del Perú (2015). Se establecieron 08 Puntos de muestreo por el método simple aleatorio ubicados en los mismos puntos de sedimentos, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Estaciones de muestreo de cobertura vegetal

Estación de Muestreo	Coordenadas		
	Longitud	Latitud	Altitud (msnm)
VH-01	0243004	8932876	4023
VH-02	0243083	8932951	4022
VH-03	0243193	8933248	4023
VH-04	0243473	8933135	4031
VH-05	0243325	8933038	4026
VH-06	0243271	8932895	4029
VH-07	0243178	8932921	4028
VH-08	0243056	8932887	4025

Fuente: Leyva Collas, 2022

La colección de las muestras de cobertura vegetal se realizará siguiendo el siguiente procedimiento.

Elegir los puntos de toma de muestra, los que por fines del estudio coinciden con los puntos de muestreo de sedimentos y además deben mostrar vegetación homogénea en toda el área.

Se usará un anillo censor de 30cm de diámetro para para seleccionar la vegetación a extraer.

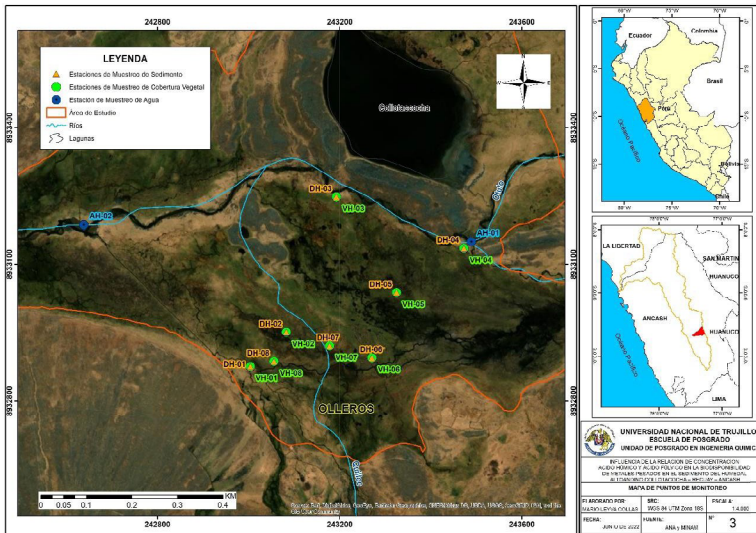
Se cortará la parte aérea de los pastos aproximadamente 1kg y se guardará en bolsas de polietileno denso y su traslado se realizará en cajas térmicas a 6°C, para su traslado al laboratorio.

Figura 8. Muestreo de cobertura vegetal



Fuente: Leyva Collas, 2022

Figura 9. Mapa de puntos de muestreo



Fuente: Leyva Collas, 2022

Adsorción de metales pesados en ácidos húmicos

Los ácidos húmicos presentan una alta afinidad por los metales, propiedad que se le atribuye, a su mayor contenido de compuestos orgánicos, así como a su alta capacidad de intercambio catiónico (Mas y Azcue, 1993). Además, es preciso señalar que posee en su estructura altos contenidos de grupos carboxílicos, fenólicos, alcohólicos y carbonilos, los que le permiten formar complejos más estables en su esfera exterior mediante las interacciones electrostáticas y con su esfera interior para la retención e inmovilización de los metales pesados (Bradl, 2004; Calace et al., 2009). La adsorción de los metales en los ácidos húmicos se ajusta al modelo de Freundlich.

Evaluación de la actividad quelante de metales pesados en ácidos fúlvicos

La formación de quelatos de metales con los ácidos fúlvicos, se da por la intervención de los ácidos fenólicos presentes en su estructura química, siendo estos los responsables de atrapar al metal. Los grupos funcionales reactivos más abundantes en los ácidos húmicos son los ácidos carboxílicos y fenólicos, existiendo una fuerte afinidad de los metales pesados hacia ellos, aunque los ligandos derivados del N y el S, si bien son menos abundantes, pueden formar enlaces de alta afinidad con los cationes metálicos. Estudios espectroscópicos han mostrado que en un 15%–70% del total de S en el ácido húmico se encuentra en forma reducida, sales como sulfhídricos y tioles (Guzmán, 2007).

Métodos y técnicas

Métodos de análisis

Análisis granulométrico de sedimentos

De las muestras colectadas en el área de estudio, se colecta una porción de muestra representativa del sedimento y se lleva a proceso de secado en el horno, de esta forma se logra reducir a tamaños de partículas elementales.

Este material reducido obtenido en el paso anterior, se usa para el análisis granulométrico, vertiendo a través de mallas: N° 16, 20, 30, 40, 50, 100, y 200, dispuesto unos sobre otro en orden decreciente de número de malla y al final recogiendo en un recipiente denominando fondo. El material recogido antes, se pasa a tamizar en Rotor (agitador mecánico) por un tiempo de cinco minutos a movimiento vertical seguido de movimiento horizontal (Leyva, 2017).

El porcentaje de material retenido en los tamices se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Ret.} = \frac{\text{Peso ret. en el tamiz}}{\text{Peso Total}} \times 100$$

Análisis de datos de campo

En la evaluación de la calidad de agua del Rio Uquian que recorre el humedal Collotacocha de este a oeste, las mediciones de los datos de campo, se realizó de acuerdo a lo establecido en el Protocolo Nacional para el Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales (ANA, 2016). Los parámetros: pH, oxígeno disuelto, conductividad eléctrica y temperatura se midió con el Multiparámetro WTW 350.

Análisis de metales en Aguas, sedimentos y vegetación

Las muestras de agua, cobertura vegetal y sedimento, se analizaron por el método de espectroscopia UV-visible en el laboratorio LCA-FCAM-UNASAM, en la Tabla 4 se detalla los métodos.

Tabla 4. Método de análisis de metales

Parámetro	Unidad de medida	Método de análisis
Agua		
Aluminio	mg/l	Cromoazul S DIN-38 405
Arsénico	-mg/Kg	
Hierro	mg/l	
	-mg/Kg	Triazina
Plomo	mg/l	PAR
	-mg/Kg	

Fuente: Leyva Collas, 2022

Figura 10. Muestras de sedimento y cobertura vegetal



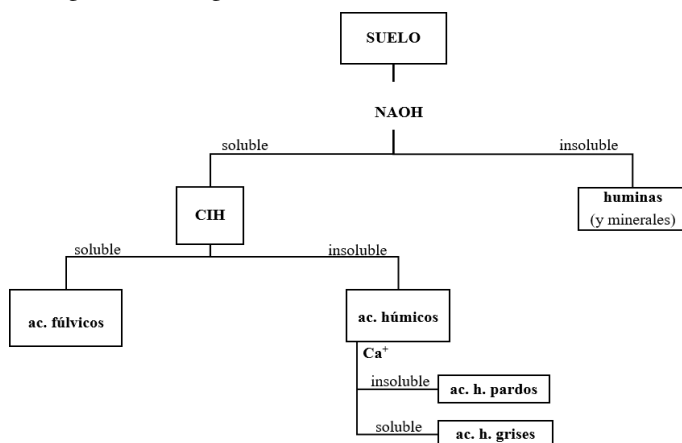
Fuente: Leyva Collas, 2022

Análisis de los ácidos orgánicos

los compuestos húmicos frecuentemente nombradas como ácidos: húmicos (AH), fúlvicos (AF) y también podemos incluir a las huminas, usualmente se clasifican teniendo en cuenta su solubilidad como se puede observar en la Figura 11. Los dos primeros compuestos son fracciones solubles en disoluciones alcalinas, en tanto, las huminas se presentan como los residuos insolubles del estrato sedimentario. Los AF se apartan de los AH mediante precipitación de la solución, para ello se procede a bajar el pH de la disolución donde se encuentran están de manera disuelta. Los AF presentan solubilidad en cualquier rango de pH, por tanto, siempre encontraremos a estos ácidos como compuestos solubles en un cuerpo de agua (López, 2006; Leyva, 2017).

La cuantificación porcentual de los AH y AF se realizó por el método gravimétrico, realizando una marcha analítica de extracciones consecutivas como se muestra en la figura 11.

Figura 11. Diagrama de extracción de ácidos húmicos



Fuente: Leyva Collas, 2022

Tabla 5. Método de análisis de ácidos húmicos y fúlvicos

Parámetros	Unidad de medida	Método de análisis
Ácido húmico	%	Método gravimétrico
Ácido fúlvico	%	Método gravimétrico

Fuente: Leyva Collas, 2022

Método de especiación de metales en sedimentos

El método a seguir para la especiación de metales en muestras de sedimentos se encuentran descritos en estudios realizados por Ure et al. (1993) y Leyva (2017), ver Figura 12.

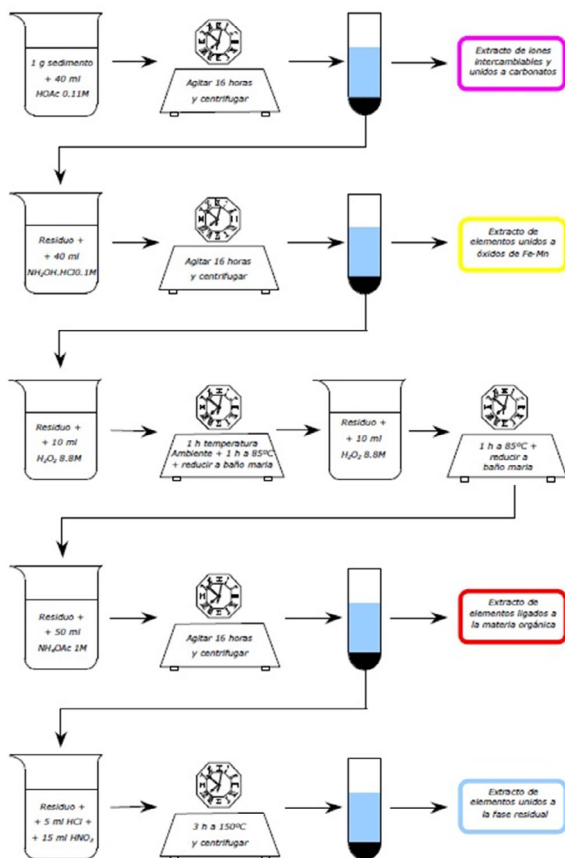
Paso 1 extracción con ácido acético: en un vaso de precipitado se mezcla 1gr de muestra y 40 ml de CH_3COOH 11 M, luego realizar la digestión en baño maría con agitación continua por 16h a temperatura ambiente. Posteriormente centrifugar a 3000 rpm por un lapso de 40 minutos; seguidamente se retira la fase sobrenadante usando una pipeta de 5 ml y luego vierte a un matraz y refrigerarlo (4°C) para su posterior análisis. El residuo es lavado con alícuotas de agua tri destilada, luego es centrifugado por un lapso de 15 minutos, el líquido de la fase superior es eliminado y el residuo se almacena en un vaso de precipitado.

Paso 2 extracción con clorhidrato de hidroxilamina: el residuo almacenado en el paso anterior se mezcla con 40 ml de solución de $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCL}$ 0.1 M acidificada en presencia de HNO_3 ($\text{pH} = 2$), luego la mezcla es agitada por un lapso de 16h a temperatura ambiente. El residuo se enjuaga con porciones de agua tridestilada y se centrifuga durante 15 minutos, se descarta el sobrenadante y se dispone el residuo en vaso de precipitado.

Paso 3 extracción con acetato de amonio: al residual obtenido en el paso 3 se le adiciona 10ml de H_2O_2 8.8 M, se cubre el frasco con luna de reloj para su digestión durante 1h con agitación manualmente intermitente. Continuar digestando por una hora más con agitación a 85°C y seguidamente calentar a 99°C para posteriormente llevar a sequedad la muestra. Seguidamente mezclar con 50 ml de $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$ 1 M, con agitación durante 16h, seguidamente realizar la separación en la centrifuga, el extracto acuoso se refrigera para su posterior análisis.

Paso 4 extracción con agua regia: como último paso, pasamos el residuo del paso 3 a un recipiente de pyrex para añadirle 20 ml de agua regia (solución de ácido clorhídrico y nítrico en una relación 1:3) y se trasvasa inmediatamente a un balón para calentarlo en baño de arena a 150 °C por un tiempo de 3h, centrifugar, retirar el sobrenadante, refrigerar y analizar.

Figura 12. Procedimiento de análisis de especiación de metales



Fuente: Leyva Collas, 2022

Capítulo 3

Exploración de datos

Análisis granulométrico de sedimentos

A las muestras extraídas de las estaciones de muestreo DH-02, DH-04, DH- 06 y DH-08 se les realizó el análisis granulométrico, cuyo resultado se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados de análisis granulométrico del sedimento

	DH-02		DH-04		DH-06		DH-08	
Malla (N°)	Peso de sedimento retenido	% Ret.	Peso de sedimento retenido	% Ret.	Peso de sedimento retenido	% Ret.	Peso de sedimento retenido	% Ret.
N°16	20.8	2.0	22.9	2.3	16.8	1.6	10.8	1.0
N°20	82.8	8.1	90.9	9.0	59.5	5.6	66.3	6.2
N°30	96.7	8.4	77.2	7.7	42.8	4	50.1	4.6
N°40	109.0	10.6	94.5	9.4	83.9	7.9	111.7	10.4
N°50	49.0	4.8	83.4	8.3	80.4	7.5	62.9	5.8
N°100	199.8	19.5	229.0	22.7	367.6	34.5	266.8	24.8
N°200	478.9	46.6	411.0	40.7	415.1	38.9	508.9	47.2

Nota: %Ret. = porcentaje de sedimento retenido. Fuente: Leyva Collas, 2022

Parámetros de campo en calidad de agua

Se realizó el análisis de datos del campo en dos estaciones de muestreo en el río Uquian que recorre el humedal Collotacocha, usando para este propósito un multiparámetro marca WTW 350, los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados: parámetros de campo de las aguas del río Uquian

Estación de muestreo	Parámetros de campo			
	pH	Conductividad (μS/cm)	O.D (mg/L)	Temperatura (°C)
AH-01	3.97	326	7.60	8.1
AH-02	4.18	207	6.89	9.8

Fuente: Leyva Collas, 2022

Análisis de calidad de agua

Se analizó metales pesados en las aguas del río Uquian en 2 estaciones de muestreo las que corresponden a aguas arriba y aguas abajo del humedal Collotacocha, los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 8. Resultados: análisis de calidad de agua del río Uquian

Estación de muestreo	Parámetros			
	Al (mg/L)	As (mg/L)	Fe (mg/L)	Pb (mg/L)
AH-01	2.88	<0.001	7.93	0.0007
AH-02	1.05	<0.001	4.76	0.0006

Fuente: Leyva Collas, 2022

Análisis de pH y potencial redox en sedimentos

Se determinó los valores de pH y Potencial redox del humedal Collatacocha en las 08 estaciones de muestreo.

Tabla 9. Resultados: análisis de pH y potencial redox en el sedimento del humedal Collotacocha

Estaciones de mues- treo	DH-01	DH-02	DH-03	DH-04	DH-05	DH-06	DH-07	DH-08
pH	5.16	4.39	4.29	4.12	4.93	4.97	4.11	4.67
Eh(mV)	-16.3	-26.4	-25.9	-35.4	-23.4	-19.9	-27.1	-31.5

Fuente: Leyva Collas, 2022

Análisis de ácidos orgánicos en sedimentos

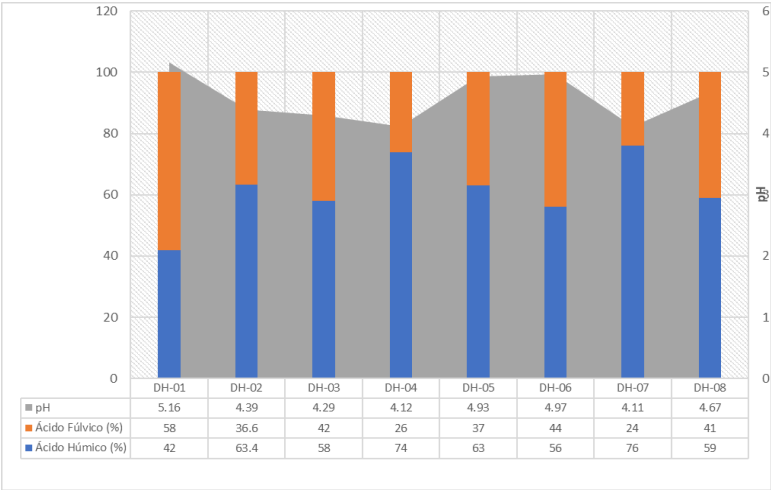
Se determinó la composición porcentual de ácidos orgánicos (húmicos y fúlvicos) en el sedimento del humedal Collotacocha, cuyos resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados: análisis composición de ácidos orgánicos del sedimento del humedal Collotacocha

Ácidos orgánicos	DH-01	DH-02	DH-03	DH-04	DH-05	DH-06	DH-07	DH-08
Acido Húmico (%)	42	63.4	58	74	63	56	76	59
Acido Fúlvico (%)	58	36.6	42	26	37	48	24	41
pH	5.16	4.39	4.29	4.12	4.93	4.97	4.11	4.67

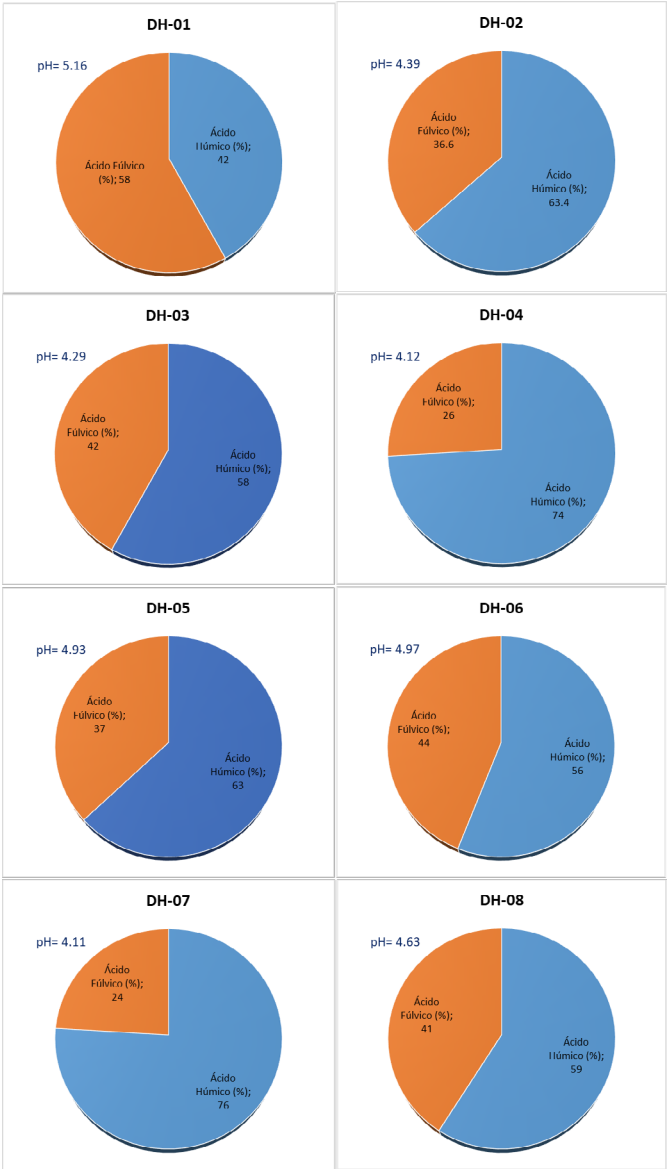
Fuente: Leyva Collas, 2022

Figura 13. Comportamiento de los ácidos fúlvicos y húmicos según su pH



Fuente: Leyva Collas, 2022

Figura 14. Porcentaje de los ácidos fúlvicos y húmicos



Fuente: Leyva Collas, 2022

Análisis de metales pesados en sedimentos

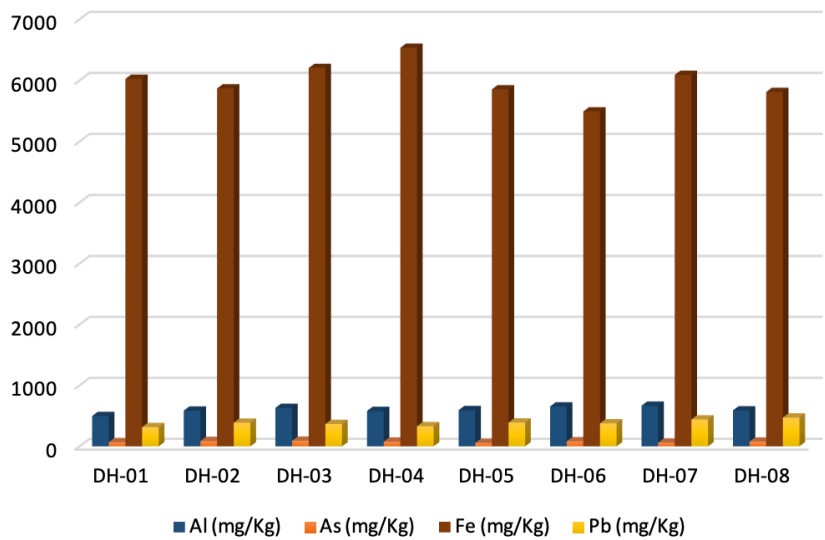
Se determinó la concentración de metales pesados (Al, As, Fe y Pb) en el sedimento del humedal Collotacocha, los valores se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados: análisis de metales pesados del sedimento del humedal de Collatacocha

Paráme- tro	DH-01	DH-02	DH-03	DH-04	DH-05	DH-06	DH-07	DH-08
Al (mg/Kg)	497.08	586.32	629.71	579.75	593.67	653.32	665.94	589.68
As (mg/Kg)	68.06	87.52	91.26	77.37	55.85	82.94	59.18	78.06
Fe (mg/Kg)	6025.31	5868.57	6202.90	6533.83	5853.64	5490.96	6089.75	5810.40
Pb (mg/Kg)	315.21	387.20	366.52	330.19	390.42	377.60	440.85	471.90

Fuente: Leyva Collas, 2022

Figura 15. Concentración de metales en sedimentos



Fuente: Leyva Collas, 2022

Análisis de metales pesados (Al, As, Fe y Pb) en vegetación

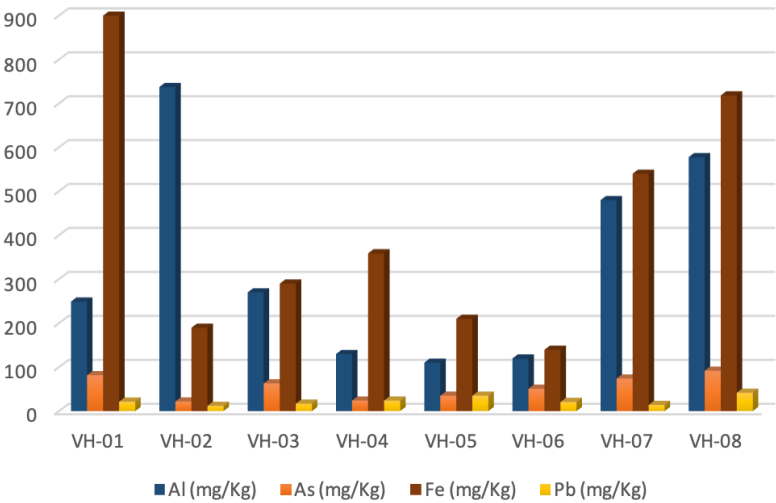
Se determinó la concentración de metales en vegetación del humedal, siendo la Ocsha (*festuca dolichophylla*) y la Tsampa estrella (*Distichia muscoides*) las predominantes en el área de estudio, los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Resultados: metales pesados en la vegetación del Humedal Collotacocha

Parámetro	VH-01	VH-02	VH-03	VH-04	VH-05	VH-06	VH-07	VH-08
Al (mg/Kg)	249.00	737.3	269.89	129.56	109.96	119.59	479.81	577.65
As (mg/Kg)	81.55	21.94	62.97	23.92	34.99	50.83	73.97	91.78
Fe (mg/Kg)	906.37	189.51	289.88	358.78	209.92	139.53	539.78	718.28
Pb (mg/Kg)	21.55	11.94	16.94	23.92	34.99	20.83	13.97	41.78

Fuente: Leyva Collas, 2022

Figura 16. Concentración de metales en vegetación



Fuente: Leyva Collas, 2022

Especiación de metales en sedimentos

Se realizó la especiación de metales pesados del sedimento mediante la técnica de extracción química secuencial en 4 estaciones de muestreo.

Tabla 13. Resultados de la especiación de metales del sedimento del humedal Collotacocha

	Fe %					As %		
	HD-02	HD-04	HD-06	HD-08	HD-02	HD-04	HD-06	Hd-08
MI y MLC	24.86	19.11	23.51	26.3	28	20.85	16.34	18.65
MOFM	14.64	8.4	9.21	8.67	14.6	17.58	14.55	14.63
MMO	51.98	43.99	50.74	41.28	52	56.88	67.9	62.52
FR	8.52	3.5	6.55	5.75	5.4	4.69	1.21	4.2

	Al %					Pb %		
	HD-02	HD-04	HD-06	HD-08	HD-02	HD-04	HD-06	HD-08
MI y MLC	25.29	17.25	22.8	27.3	16.67	19.85	20.9	18.94
MOFM	17.52	18.12	12.38	18.2	37.45	17.64	32.86	37.3
MMO	41.11	48.74	44.52	48.32	43.05	42.89	36.26	32.75
FR	16.08	15.89	20.3	6.18	12.83	19.62	9.98	11.01

Fuente: Leyva Collas, 2022

Dónde: según Leyva (2017), los metales se presentan como:

MI y MLC: iones intercambiables y metales ligados a carbonatos;

MOFM: adsorbidos a óxidos de Fe y Mn;

MMO: asociados a materia orgánica;

FR: residual litogénico.

Figura 17. Especiación de metales en sedimentos



Fuente: Leyva Collas, 2022

Biodisponibilidad de metales pesados en sedimentos

Se determinó la biodisponibilidad de metales pesados (Al, As, Fe y Pb) en función a la composición porcentual de ácidos orgánicos del sedimento del humedal, los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Metales biodisponibles en relación a los ácidos húmicos y fúlvicos

Estación de muestreo	A., Húmico (%)	A. Fúlvico (%)	Al (%)	As (%)	Fe (%)	Pb (%)
DH-02	63.4	36.6	25.29	28.00	24.86	16.67
DH-04	74	26	17.25	20.85	19.11	19.85
DH-06	56	44	22.80	16.34	23.51	20.90
DH-08	59	41	27.30	18.62	26.30	18.94

Fuente: Leyva Collas, 2022

Capítulo 4

Análisis de datos descriptivos

Los resultados del análisis granulométrico realizado al sedimento del humedal presentados en la Tabla 6, muestran que en la malla N° 200 (06 μm) hay mayor porcentaje de retención (alrededor del 45%) en comparación de las otras mallas, lo que significa que este fragmento del sedimento corresponde a las partículas limo arcillosas donde podemos hallar a los metales pesados. Según Leyva (2017), existe una correlación directa entre la textura y el contenido de materia orgánica, halándose la mayor concentración en el estrato limo arcilloso y bajo contenido en el estrato grabo arenoso. Los metales son fijados en los sedimentos por las arcillas, óxidos hidratados de Fe, Mn y Al carbonatos y materia orgánica, por lo que los depósitos sedimentarios son importantes en la identificación y distribución de los metales traza contaminantes (Azevedo, 1988).

En la Tabla 7 se observa los resultados de las mediciones de los parámetros de campo en el río Uquian, donde los valores de pH varían de 3.09 a 4.18 en las estaciones de muestreo respectivamente, incrementándose ligeramente en su recorrido a través del humedal. La conductividad eléctrica experimenta descensos de 302 a 216 $\mu\text{S/cm}$, esto debido a la retención de los cationes metálicos por la complejación con los ácidos orgánicos del sedimento. El pH ácido favorece la movilidad de los metales, incrementando la conductividad por disolución de compuestos metálicos. El pH ácido favorece la adsorción de metales por formación de complejos (Cuizano, 2009).

La Tabla 8 muestra las concentraciones de Al, As, Fe y Pb en las estaciones de muestreo ubicadas aguas arriba y debajo del humedal disminuye, lo que indica que el humedal está actuando como sistema

de remoción de metales en las aguas del río Uquian. La remisión de metales pesados mediante humedales que usan sustratos de origen natural y vegetación altoandina pueden llegar a un 85% de eficiencia (Limaymanta, et al., 2020). Sucari (2022), en su investigación, logró reducir la concentración de metales totales (As, Cu, Pb y Zn) en sistemas de tratamiento con humedales artificiales. Palomino, 2007 concluye en su investigación que la remoción de metales pesados como el Fe, Cd, Pb y Zn alcanza niveles de hasta el 99% en humedales altoandinos.

La Tabla 9, muestra los resultados de las mediciones pH y el potencial redox (Eh) en las 8 estaciones de muestreo del sedimento del humedal, con un valor máximo y mínimo de pH de 5,16 y 4,11 respectivamente dándole características ácidas al sedimento y por ende propiciando la solubilidad de los metales. Mientras que el potencial redox varía entre -35,4 y -16,3 mv, esto indica que los metales presentes en el sedimento están en su forma reducida lo que acentúa su biodisponibilidad. Los ácidos húmicos son insolubles a pH ácido mientras que los fúlvicos presentan significativa solubilidad (Caro, 2004). En condiciones reducidas ($Eh < 0mV$) del sedimento los metales están en forma soluble (Hansen, 2013).

En la Tabla 10 se presenta los resultados de la distribución de los ácidos orgánicos (húmicos y fúlvicos), notándose un mayor porcentaje de ácidos húmicos frente a los fúlvicos, siendo esta diferencia mayor al ser el pH más ácido ($pH=4,11$; AH 76% y AF 24%). De acuerdo al pH del sedimento, se concluye que los ácidos fúlvicos tienen una mejor actividad quelantes a pH básico, por lo

tanto, se propuso su uso a pH 11 para la remisión de metales (Dueñas et al., 2015). En nuestro estudio el PH del sedimento encaja en el rango ácido por ello afirmamos que la actividad quelante recae en los ácidos húmicos, que además están en mayor concentración. Nieto (2010), concluye que existe una interacción entre los ácidos húmicos y los metales pesados, interacciones que inciden en la inmovilización de dichos metales en suelos y sedimentos.

En la Tabla 11 se muestran los resultados de análisis de metales pesados en el sedimento del humedal (en las 8 estaciones de muestreo), el Fe es el metal con más alta concentración (entre 5490,96 y 6533,83 mg/kg), esto se debe a su alta concentración en el agua que recorre el humedal, espontánea oxidación que experimenta para dar lugar a óxido precipitable correspondientes y su significativa afinidad a los ácidos húmicos para formar complejos; el Al es el segundo metal con más alta concentración en el sedimento del humedal (varía de 497,08 a 655,94 mg/kg), el aluminio forma hidróxidos coloidales por reacción con el oxígeno, estos se adhieren al estrato limo arcilloso para luego formar compuestos organometálicos orgánicos presentes en ellas favorecidos por un medio ácido; el Pb metal con concentración en el sedimento (entre 315,21 y 471,99 mg/kg) que al estar en forma iónica por el pH ácido del agua reacciona con los ácidos húmicos formando complejos de alta estabilidad en el sedimento; el arsénico es el metal de más baja concentración en los sedimentos del humedal (entre 55,85 y 91,26 mg/kg) debido a su fijación a la fase sólida o a partículas (precipitación, adsorción sobre materia orgánica y formación de complejos). Los compuestos

de arseniato de metales como el hierro, aluminio y calcio son poco solubles en agua y muestran significativa adsorción específica sobre compuestos oxidados y estratos de textura arcillosa parecida a la de los compuestos fosfatados. A diferencia los arsenitos tienen una relación de solubilidad y movilidad de 10:1, haciéndolos más tóxicos que los arseniatos (Van Herreweghe, 2003). Es un hecho que los sedimentos actúan como reservorios de metales pesados que actúan como fuentes no puntuales que liberan metales y otros contaminantes a los cuerpos de agua o biodisponibles para la biota (Wang et al., 2010; Nemr et al., 2012).

La Tabla 12 muestra los resultados de análisis de metales vegetación en este caso específico en *Distichia muscoides* (Tsampa estrella) y *Festuca dolichophylla* (Ocsha) pastos evaluados en el humedal Collotacocha, donde se presenta al hierro como el metal de mayor concentración (entre 139,53 y 906,37 mg/kg) su abundancia en el sedimento y la presencia de ácidos fúlvicos en medio ácido facilitan su disponibilidad para las plantas, el siguiente metal en alta concentración es el aluminio (entre 109,96 y 737,30 mg/kg), seguida del arsénico (entre 47,93 y 96,16 mg/kg) y finalmente el plomo cuya concentración en los pastos varía de 11,94 a 41,78 mg/kg. Fasanando (2021), reporta 43 especies de flora con potencial capacidad fitoremediadora en los humedales de la cuenca del río moche, siendo una de las más representativas las familias de las *Poaceas*, familia también identificada en nuestro estudio.

En la Tabla 13 se presentan los resultados de la extracción química secuencial de Tessier en las muestras de sedimentos del

humedal los que nos indican que un porcentaje importante del hierro presente (entre el 41,28 y 51,98 %) están ligados a la materia orgánica, el aluminio el segundo elemento más abundante en el sedimento lo encontramos (entre 41,11 y 48,74%) formando compuestos con la materia orgánica, el arsénico esta (entre 52,0 y 67,9%) ligada a la materia orgánica de tal manera que no es disponible para la biota y finalmente el plomo se encuentra (entre 32,75 y 43,05%) formando compuestos organometálicos en el sedimento, de estos resultados podemos afirmar que en estos porcentajes los metales no se encuentran biodisponibles. Los ácidos húmicos agregados a suelos contaminados (andisol y vertisol), con metales pesados modifican la asociación con los diferentes componentes edáficos, disminuyendo, en general, los factores de movilidad (Cortez, 2015). Chira (2010), determinó que los metales de As, Fe y Pb presentes en el sedimento de la cuenca alta del río Torres – Vizcarra se encuentran asociados a compuestos orgánicos y a material litogénico.

La Tabla 14 presenta los porcentajes de metales que están en la fracción intercambiable y la fracción fácilmente reducible, los que varían entre 17,25 a 27,30% para el aluminio; de 16,39 a 28,0% para el arsénico; de 19,11 a 26,30% para el hierro y el plomo varía entre 16,67 y 20,90%, lo que significa que el porcentaje de los metales que se encuentra biodisponibles es bajo. La especiación del metal en diferentes fracciones es el criterio más confiable para cuantificar el efecto potencial de contaminación de los metales pesados. Esta es reconocida como una metodología útil para obtener información sobre la forma de presencia, biodisponibilidad, movilidad y transporte de

metales (Kartal et al., 2006). Méndez (2018), concluye estableciendo la existencia de metales con alta biodisponibilidad como es el caso del Al, Fe, Mn, y Pb en el sedimento del humedal Collotacocha, los que manifiestan un alto valor de traslocación en pastos y movilidad en la cadena trófica. De acuerdo a los estudios realizados de especiación química por Chira (2010), de los metales (As, Cd, Cu, Cr, Pb y Zn), ninguno de estos metales presenta niveles de biodisponibilidad significativa en los sedimentos del sector superior de la cuenca Torres – Vizcarra. La mayoría de estos metales como en nuestra investigación están ligados principalmente a materia orgánica y a minerales oxidables.

Conclusiones

De las primeras evaluaciones realizadas en la época precipitación pluvial podemos afirmar que la composición porcentual del sedimento del humedal altoandino de Collotacocha en las 8 estaciones evaluadas muestran que el porcentaje de ácido húmicos es mayor al de los ácidos fúlvicos.

De las evaluaciones realizadas en la especiación de metales en sedimento como parte del proyecto, podemos concluir que la movilidad de los metales pesados en el humedal alto andino Collotacocha es mínimo, debido a que un porcentaje promedio del 50% de estos se encuentra ligado a los ácidos orgánicos formando complejos organometálicos.

De las primeras evaluaciones realizadas encontramos que el sedimento del humedal se encuentra a pH ácido, la actividad quelante de los ácidos fúlvicos es significativa a pH mayores a 11 mientras que los ácidos húmicos a pH menores a 8; lo que significa que la retención de metales en el sedimento del humedal se les atribuye a los ácidos húmicos, los que en los resultados de los análisis se encuentran en mayor porcentaje en los ácidos orgánicos.

De los resultados obtenidos en la especiación de metales en el sedimento por extracción química secuencial de Tessier el porcentaje más alto corresponde a los metales asociados a compuestos orgánicos, a óxidos de hierro y manganeso y minerales (fase litogénica), siendo el porcentaje más bajo al redor del 20% los metales unidos al extracto intercambiable y fácilmente reducible, que corresponde a los metales biodisponibles.

Recomendaciones

Implementar en el diseño plantas de tratamiento de aguas residuales con humedales construidos el manejo de la composición de ácidos orgánicos a pH ácidos en el sedimento de estos, pues en estas condiciones existe una mayor concentración de ácidos húmicos en comparación a los fúlvicos, ellos son responsables del secuestro de metales pesados en forma de quelatos y de esta manera reduce considerablemente su movilidad y biodisponibilidad, como se ha demostrado en los resultados de nuestra investigación y con lo cual se mejorara notablemente la eficiencia de estos sistemas de tratamiento.

Es preciso complementar esta investigación con la caracterización química de los ácidos húmicos y fúlvicos y determinar su coeficiente de estabilidad de los quelatos formados en los distintos valores de pH y diferentes condiciones ambientales.

Fomentar y difundir el uso de humedales construidos como una alternativa eco amigable en el tratamiento y recuperación de aguas contaminadas por metales, materia orgánica, etc. ya sea de origen natural o antropogénico.

Referencias

- ANA. (2016). *Protocolo Nacional para el Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales*. ANA.
- Aliaga, E. (2003). *Biorremediación del agua de relave minero de la planta concentradora Santa Rosa de la UNASAM – Jangas, por tratamiento con quitina de crustáceos, 2001 – 2002* [Tesis de maestría, Universidad Santiago]. Repositorio UNASAM.
- APHA. (1992). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Días de Santos.
- Azevedo, H. (1988). Study of heavy metal pollution in the tributary rivers of the Jacarepagua Lagoon, Río de Janeiro State, Brazil, through sediment analysis. *Metals in Coastal Environments of Latin American*, 297.
- Bradl, H. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci*, 277, 1-18.
- Brix, H. (2003). Experiments in a two-stage constructed wetland system. Wetlands- nutrients, metals and mass cycling. *Backhuys Publisher, Netherlands*, 237 – 258.
- Campbell, J. (1999). Understanding water balance in landfill sites. *Waste management*, 594–605.
- Canadian Enviromental Quality Guidelines (CEQGs). (s.f.). *Provide science-based goal for the quality of the aquatic and terrestrial ecosystems*. Canadian Council of Ministers of the Enviromen – CCME.
- Cantú, P. (1994). *La Contaminación ambiental*. Diana.
- Chavez, D. (2011). *Caracterización para evaluar las oportunidades de remediación en la cuenca del Rio Negro-CC Cordillera Blanca*. Instituto Montaña.
- Crira, J. (2010). *Metales Biodisponibles en la cuenca alta del Rio Torres – Vizcarra, Departamento de Ancash y Huánuco*. Instituto de Investigación RIIGEO, UNMSM.

- Convención RAMSAR. (1971). *Convención de RAMSAR relativa a los Humedales de Importancia Internacional Especialmente como habitats de Aves acuáticas. RAMSAR.*
- Cooper, P. (1996). *Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment.* WRC, Swindon.
- Cortez, L. (2015). Extracción secuencial de metales pesados en dos suelos contaminados (Andisol y Vertisol) enmendados con ácidos húmicos. *Acta Agronómica*, 65(3).
- Cruz, M. (2006). *Ordenamiento territorial instrumento de desarrollo de turismo sostenible. Caso: Cuenca del Rio Negro Olleros-Huaraz.* UNMSM.
- Cuizano, N. (2009). Relevancia del PH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. *Rev. Soc. Quím.* 76(2).
- Dueñas, J. (2015). *Evaluación de la Actividad Quelante para los Ácidos Fúlvicos en la Remoción de Metales Pesados y Cloruros en Aguas Congénitas* [Tesis de pre-grado, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales]. <https://repository.udca.edu.co/handle/11158/411>
- El Nemr, A., Khaled, A., Mooeer, A., y Skalily, A. (2012). Risk probability due to heavy metals in bivalve from eqyptian Mediteranean. *Egypt. J. Aquat. Rev.* 38(2), 67-75. 10.1016/j.ejar.2012.11.001
- Fasanando, Y. (2021). Especies Vegetales con Potencial Fitorremediador de los Humedales de la Cuenca Baja del Rio Moche, La Libertad – Perú. *Revista REBIOL*, 41(2), 195-203.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., y Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal Partitioning in environmental solid samples. *J. of Environ Moint*, 4, 823-857.
- Gadd, G. M. (2000). Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Current Opinion in Biotechnology*, 11, 271-279.

- Gleyzes, C., Tellier, S.M., y Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in Contaminated soils and Sediments: a review of sequential extraction procedure. *Trend Analytical Chemistry*, 21, 451-467.
- Guzmán, M. (2007). *La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales*. Secretariado de publicaciones de la Universidad de Sevilla.
- Hakanson, L. (1980). Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentológica approach. *Water Res.*, 14(5), 975-1001.
- Hall, G., y Pelchat, P. (1999). Development of a Mercury Vapour Air Analiser for Measurement of Hg in Solution, Water, Air, & Soil Pollution. *Springer Link*, 111(1-4), 287-295.
- Hamdoun, H., y Leleyter. (2015). Comparison of three procedures (single, sequential and kinetic extractions) for mobility assessment of Cu, Pb and Zn in harbour sediments. *Comptes Rendus Geoscience*, 374, 94-102.
- Kartal, S., Aydin, Z., y Tokalioglu, S. (2006). Fractionation of metals in Street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *Journal of Hazardous Materials*, 132, 80-89.
- Ivo, E., Ekosse, P., and Fouche, S. (2006). Environmental association of iron minerals and iron concentration in soils closet o abandoned manganese mine – a multivariate analytical approach. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 10(1).
- Leyva, M. (2017). *Capacidad Secuestradora de Metales Pesados en el Sedimento del Humedal Alto Andino Collotacocha – Canrey – Recuay- Ancash, periodo abril – setiembre 2015* [Tesis de Maestría, Universidad Nacional Santiago]. Repositorio UNASAM.
- Leyva, M. (2022). *Influencia de la relación de concentración Acido húmico y ácido fúlvico en la Biodisponibilidad de metales pesados en el Sedimento del humedal altoandino Collotacocha – recuay – ancash* [Tesis doctoral, Universidad Nacional de Trujillo].

- Lhora, A. (1995). *Depuración de aguas residuales mediante humedales artificiales la EDAR de los gallardos*. Almería.
- Luna, D. (2005). Los humedales no pueden esperar: Manual para el uso Racional del Sistema de Humedales Costeros de Coquimbo. *Corporación Ambientes Acuáticos De Chile*, 136.
- López, P. L., y Mandado, J. M. (2002). *Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas. Estudios Geológicos*, 58(5-6), 133- 144.
- Maine, M. A., Suñé, N., Panigatti, M. C., Sánchez, G., y Hadad, H. (2002). Wetland piloto para tratamiento de un efluente metalúrgico. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 64, 72-177.
- Mallqui, H. (2011). *Caracterización morfológica de la cuenca del Rio Negro y microcuencas Tumsho y Pocco*. Instituto Montaña.
- Mas, A., y Azcue, J. M. (1993). *Metales en sistemas biológicos*. Promociones y publicaciones universitarias.
- Méndez, B. (2018). *Biodisponibilidad de metales pesados en sedimentos del humedal del alto andino Collatococha – Canray – Recuay – Ancash y sus efectos en la actividad Ganadera, Periodo 2017*. Universidad Nacional Santiago.
- MINAM. (2014). *Guía para muestreo de Suelos*. Ministerio del ambiente.
- MINAM. (2015). *Guía de inventario de la flora y vegetación*. Ministerio del ambiente.
- Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J*, 2, 109-118.
- Nieto-Velázquez, S., Pacheco-Hernández, L., Galán-Vidal, C. A., & Páez-Hernández, M. E. (2011). Estudio de las Interacciones Ácido Húmico-Metales Pesados y Determinación de sus Constantes de Estabilidad por Electroforesis Capilar. *Información tecnológica*, 22(3), 45-54. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642011000300007>

- Palomino, E. (2007). *Sistema de humedales para la biorremediación de drenajes ácidos de mina o roca en Ancash Perú* [Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Trujillo].
- Quiroga, M., y Seböka, A. (2020). *Optimización del método de especiación Química para la determinación de metales pesados en sedimentos*. Universidad Nacional de Cuyo.
- RAMSAR. (2009). *Manual de la Convención de Ramsar: Convención sobre los Humedales*. Secretaría de la Convención de Ramsar.
- Sayed, S. A., Moussa, E. M., y El-saba, M. E. (2015). Evaluation of heavy metal content in Qaroun lake, El Fayoum, Egypt. Part I: Bottom sediments. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 8(3), 276-283. 10.1016/j.jrras.2015.02.011
- Skousen, J., Lilly, R., y Hilton, T. (1993). Special chemicals for treating acid mine drainage. *Green Lands*, 23(3), 34-41.
- Schenone, N., Volpedo A., y Fernández, C. (2006). Trace metal contents in water and sediments in Samborombón Bay wetland, Argentina. *Wetland Ecology and Management*, 15, 303-310.
- Stearman, G. (2003). Pesticide removal from container nursery runoff in constructed wetland cells. *Journal of Environmental Quality*, 32, 1548-1556.
- Ure, A., Quevauviller, P., Muntau, H., y Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in soil and sediment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1-4), 135-151 <https://doi.org/10.1080/03067319308027619>
- Wang, S., Jia, Y., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z., y Liu, B. (2010). Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jizhou Bay, China. *J. Environ.*



Religación **Press**

Ideas desde el Sur Global



ISBN: 978-9942-664-01-3



9 789942 664013