

Contenido de metales pesados en sedimentos y peces provenientes de las ciénagas Marimonda y El Salado en Antioquia, Colombia

Content of Heavy Metals in Sediments and Fish from the Marimonda and El Salado Swamps in Antioquia, Colombia

Ingrid Hernández-Morales^{a, c}, Roberth Paternina-Uribe^b, José Marrugo-Negrete^b

RESUMEN

Las ciénagas El Salado y Marimonda en el municipio de Necoclí (Antioquia-Colombia) son de gran importancia para las comunidades circunvecinas, pero carecen de saneamiento básico por vertimientos de aguas residuales domésticas, quema de basuras, residuos de envases de plaguicidas, bebedero de aguas y desechos de animales. Ante la ausencia de información sobre la presencia de metales pesados en estas ciénagas, se cuantificó las concentraciones de Cu, Zn, Cd y Hg en sedimentos y peces por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) de llama y por vapor frío. En el sedimento, se encontró en mg kg^{-1} : $7,519 \pm 2,432$ de Cu, $11,925 \pm 7,234$ de Zn, $0,003 \pm 0,002$ de Cd y $0,0001 \pm 0,0006$ de Hg, todos por debajo del límite permisible de la norma internacional canadiense – CE-QGs. Las especies de peces evaluadas fueron: *Andinoacara pulcher*, *Caquetaia kraussii* y *Piaractus brachyomus*, con concentraciones de metales pesados por debajo del límite de cuantificación ($25,0$ y $7,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Pb y Cd, respectivamente, $41,532 \pm 3,25$; $79,911 \pm 3,433$; $201,681 \pm 2,573 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Hg en cada especie), todos por debajo del límite máximo de metales pesados en peces, según la Resolución 122 de la normatividad colombiana. Aunque la concentración de metales pesados se encontró por debajo de los límites permisibles de la norma internacional canadiense, se hace necesario realizar monitoreos anuales por parte de las autoridades ambientales a fin de detectar cualquier variación en los parámetros fisicoquímicos que puedan alterar la movilización o resuspensión hacia la columna de agua.

PALABRAS CLAVES: contaminación; metales pesados; metilmercurio; monitoreo ambiental; pesquerías de pantano.

ABSTRACT

The El Salado and La Marimonda swamps in the municipality of Necoclí (Antioquia-Colombia) are of great importance for the communities surrounding, but they lack basic sanitation due to discharges of domestic sewage, burning of garbage, waste pesticide containers, water trough and animal waste. In the absence of information on the presence of heavy metals in these swamps, the concentrations of heavy metals Cu, Zn, Cd and Hg in sediments and fish were quantified by flame atomic absorption spectrophotometry (EAA) and by cold steam. In the sediment, the presence in mg kg^{-1} : $7,519 \pm 2,432$ of Cu, $11,925 \pm 7,234$ of Zn, 0.003 ± 0.002 of Cd and 0.0001 ± 0.0006 Hg were found, all by below the permissible limit of the Canadian international standard – CEQGs. The fish species evaluated were: *Andinoacara pulcher*, *Caquetaia kraussii* and *Piaractus brachyomus*, with concentrations of heavy metals below the quantification limit (25.0 and $7.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ of Pb and Cd, respectively, $41,532 \pm 3.25$; $79,911 \pm 3,433$; $201,681 \pm 2,573 \mu\text{g kg}^{-1}$ of Hg in each species), all below the maximum limit of heavy metals in fish according to Resolution 122 Colombian legislation. Although the concentration of heavy metals was below the permissible limits of the Canadian international standard It is necessary to carry out annual monitoring by the environmental authorities in order to detect any variation in the physicochemical parameters that could alter the mobilization or re-suspension towards the water column.

KEY WORDS: contamination; heavy metals; methylmercury; environmental monitoring; swamp fisheries.

a Universidad de Córdoba, Maestría en Ciencias Ambientales. Montería, Colombia. ORCID Hernández-Morales, I.: 0000-0003-4960-3729

b Universidad de Córdoba, Grupo de Investigación en Aguas, Química Aplicada y Ambiental (GAQAA). Montería, Colombia. ORCID Paternina-Uribe, R.: 0000-0002-1994-0225; ORCID Marrugo-Negrete, J.: 0000-0002-3181-7529

c Autor de correspondencia: Ingrid17051986@hotmail.com

Recepción: 5 de junio de 2020. Aceptación: 2 de febrero de 2021

Introducción

Los metales pesados se encuentran relativamente a bajas concentraciones en la corteza de la tierra. Las principales actividades antropogénicas que producen la contaminación de los suelos por metales pesados son aportes directos procedentes de actividades agrícolas (adición de fertilizantes, pesticidas, lodos de depuradoras, compost) y acumulación de residuos urbanos, industriales y mineros (Escolástico et al., 2015).

En Colombia, los últimos años se han reportado estudios de metales pesados en sedimentos y peces. Fuentes-Gandara et al. (2018) evaluaron concentraciones de metales pesados (Hg, Cd, Cu, Pb, Cr, Ni y Zn) en el tejido muscular y hepático en especies ícticas de la ciénaga de Mallorquín, estudio que evidenció la bioacumulación de metales pesados en las especies capturadas en ambos tejidos, lo cual podría generar problemas de salud pública por la ingesta de estos peces. Artunduaga et al. (2014) evaluaron el riesgo en madres lactantes y determinó la presencia de Hg, Pb y Cd en peces del río Cauca entre el corregimiento El Hormiguero, la Comuna Seis en el municipio de Cali y la vereda El Paso de la Torre en el municipio de Yumbo. La evaluación del riesgo alcanzó valores intolerables, por lo que sugirió implementar medidas urgentes de mitigación. Asimismo, a través de los valores de la PTWI (*Permitted Tolerable Weekly Intake*), se demostró que el consumo semanal de mercurio asociado a la ingesta de pescado supera los valores establecidos por el Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios, $<5 \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal. Marrugo et al. (2007) determinaron que existen niveles de contaminación por metales pesados en fuentes de aguas y peces en la cuenca del río San Jorge en la ciénaga de Ayapel, por lo que concluyó que, para conocer el contacto de la población a distintos contaminantes, es importante realizar estudios que determinen la frecuencia y concentración de residuos tóxicos en distintas fuentes, tanto medios ambientales como dietarias.

Las ciénagas Marimonda y El Salado albergan una gran variedad de especies de flora y fauna, en el que se desarrollan plantas nodrizas (PNUD, 2015), es decir plantas que modifican las condiciones microclimáticas, generando micrositos beneficiosos para otras plantas. La vegetación de esta área se

caracteriza por el número de árboles de gran tamaño, de hojas caducas y algunos con raíces tabulares o bambas para adaptarse a los terrenos anegados (Orozco, 2009). Las especies más características son: palma amarga (*Sabal mauritiiformis* (H.Karst.) Griseb. & H.Wendl.), jobo (*Spondias mombin* L.), roble rosado, guásimo (*Guazuma ulmifolia* Lam.), palma de vino (*Scheelea* sp.), totumo (*Crescentia cujete* L.), ceiba bonga (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.), cedro (*Cedrela odorata* L.), chirimoyo (*Annona* sp.), ceiba blanca (*Hura crepitans* L.), higuerón blanco (*Ficus* sp.), bijao (*Heliconia* sp.), laureles (*Ocotea* sp.) y arracacho, entre otras (Orozco, 2009), importante vegetación que cumple funciones ambientales como la regulación hídrica y la provisión de servicios ambientales (PNUD, 2015). Dentro de las principales actividades productivas de esta área se encuentra la actividad pesquera, de la cual dependen aproximadamente 1.704 habitantes representadas en 341 familias, dispersas en ocho veredas: Lechugal, Marimonda El Cerro, Almacigo Abajo, El Caballo, Cabañas, El Calducho, Marimonda Mulatos y Río Necoclí (Corpourabá, 2009a).

Las prácticas agrícolas y ganaderas que se desarrollan en la zona son posibles fuentes de contaminación difusa de metales pesados en sedimentos y peces (deforestación, quema de la tierra para nuevas tierras de cultivo y uso excesivo de algunos agroquímicos). Los peces son organismos muy eficientes en la bioacumulación de compuestos orgánicos y metales pesados, lo que favorece su inclusión en la red trófica, ocasionando un problema de salud para los habitantes que los consumen (Mancera-Rodríguez, 2006).

De acuerdo con el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) en Colombia, y particularmente en las poblaciones ribereñas y costeras, el 90 % del consumo de proteína de origen animal proviene del pescado, principalmente como resultado de un acceso muy bajo a otro tipo de proteínas (Fuentes-Gandara et al., 2018). Debido a que los peces hacen parte de la dieta básica de las comunidades circunvecinas a esta área (*Andinoacara pulcher* Gill, *Caquetaia kraussii* Steindachner y *Piaractus brachypomus* Cuvier), se pretende determinar en este estudio la concentración de los metales pesados Cu, Cd, Zn y Hg en sedimentos y peces, en las ciénagas El Salado y Marimonda (Colombia).

Materiales y métodos

Área de estudio. Las ciénagas Marimonda y El Salado se encuentran en 8°34'0" N, 76°49'0" E y 10°56'51" N, 74°55'16" W, respectivamente. Se localizan al norte del casco urbano del municipio de Necoclí es una zona de bosque seco tropical con una temperatura anual promedio de 20°C. Tiene un régimen pluviométrico de 1.200 a 1.800 mm año⁻¹.

Muestreo de sedimentos y análisis químico. En las ciénagas Marimonda se ubicaron siete (7) estaciones de muestreos y cinco (5) en la ciénaga El Salado (Figura 1). Los parámetros como temperatura y pH se determinaron *in situ* con un potenciómetro portátil con electrodo combinado de vidrio y sensor de temperatura, con precisión de 0,01 unidades.

La toma de muestras de sedimentos se realizó mediante la selección aleatoria simple (Guzmán-Colis et al., 2011). Se recogieron un total de 12 muestras de sedimentos superficiales con una draga Van Veen, representativos de los periodos húmedo (mayo del 2017) y seco (marzo del 2018). Las muestras se transportaron a 4°C al laboratorio de Toxicología y Gestión Ambiental de la Universidad de Córdoba, secadas a 40°C y tamizadas en malla de Nylon de 50 µm (Marrugo y Paternina, 2011). Para la digestión se empleó un horno microondas utilizando el método 3051 EPA (Environmental Protection Agency) para sedimentos, posteriormente las muestras fueron filtradas. Las concentraciones de Cu y Zn, se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica, con llama de aire-acetileno (FAAS); el Pb y Cd, por espectrofotometría de absorción atómica, por horno de grafito (GFAAS), S Series, modelo S4, marca Thermo Electron Corporation. El Hg se digirió y se trató mediante la adición de una mezcla de ácidos: ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃) y permanganato de potasio (KMnO₄) y su análisis se realizó por la técnica de absorción atómica acoplada a vapor frío (Marrugo-Negrete et al., 2008), analizador directo de mercurio DMA 80, de acuerdo con el método EPA 7473.

Muestreo de pescado y análisis químico

Se recolectaron cuatro especímenes de *A. pulcher*, siete de *C. kraussii* y cuatro de *P. brachypomus*. Los especímenes fueron identificados, medidos y pesados, almacenados en hielo y lavadas con agua

desionizada. Los tejidos musculares se extrajeron por encima de la línea lateral utilizando un cuchillo limpio de acero inoxidable. Se recogió una muestra de pescado de 0,02 g (peso húmedo, peso) y luego se introdujo en el analizador de mercurio directo DMA 80 Tricell Milestone, según el método EPA 7473 (USEPA, 1998). Para Cu, Zn, Cd y Pb, se siguió el método oficial AOAC 999.11, incineración en seco para extracción de muestras de músculo de pescado (AOAC, 2000). Los análisis se realizaron utilizando un espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito Zeeman modelo GFS35Z (Waltham, MA) (Cd, Cu, Zn) (SM 3113, APHA, 2017). El control de calidad analítica del método se realizó con material de referencia certificado IAEA 407 (Fuentes-Gandara et al., 2018). Las diferentes concentraciones de metales establecidas con los valores certificados y el porcentaje de recuperación variaron entre 92-96 %. Los límites de detección para los diferentes metales en mg kg⁻¹ (Teng et al., 2010) fue de 0,025 para Cd, 1,000 para Cu, 8,000 para Zn y 0,0001 para Hg.

Análisis estadístico

Para evaluar la existencia de diferencias significativas entre las concentraciones medias de metales pesados en sedimentos para las épocas, seca y húmeda, se utilizó un análisis de varianza (ANOVA), aplicando la prueba de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y la prueba de homogeneidad de varianza de Bartlett. Se empleó la prueba de comparación múltiple Tukey a $P < 0,05$ (Miller et al., 2002; Márquez-Lemus et al., 2019) y un análisis de correlación de Pearson. Todos los análisis se procesaron con Statgraphics Plus 5.1.

Resultados y discusión

Las concentraciones promedio de metales pesados en sedimentos para el Cu, Cd, Pb, Zn y Hg (Riveros et al., 2002), en las estaciones de muestreo de las ciénagas El Salado y La Marimonda-Antioquia presentó el siguiente orden descendente Cu > Zn > Cd > Hg > Pb (Tabla 1). Para la ciénaga Marimonda alcanzó rangos máximos y mínimos en mg kg⁻¹ entre 7,519±2,432 y 1,247±3,231 de Cu; 11,925±7,234 – 1,347±1,331 de Zn; 0,003±0,002 – 0,001±0,001

de Cd, $0,0001 \pm 0,0006$ – $0,0000 \pm 0,0001$ de Hg; $0,013 \pm 0,080$ – $0,0000 \pm 0,0002$ de Pb, respectivamente. La ciénaga El Salado los rangos máximos y mínimos de los metales pesados oscilaron en mg kg^{-1}

de $5,584 \pm 4,253$ – $1,948 \pm 1,322$ de Cu; $9,158 \pm 4,244$ – $3,737 \pm 0,821$ de Zn; $0,020 \pm 0,082$ – $0,009 \pm 0,062$ de Pb; $0,0001 \pm 0,0007$ – $0,0000 \pm 0,0001$ Hg y $0,007 \pm 0,008$ – $0,004 \pm 0,005$ de Cd.

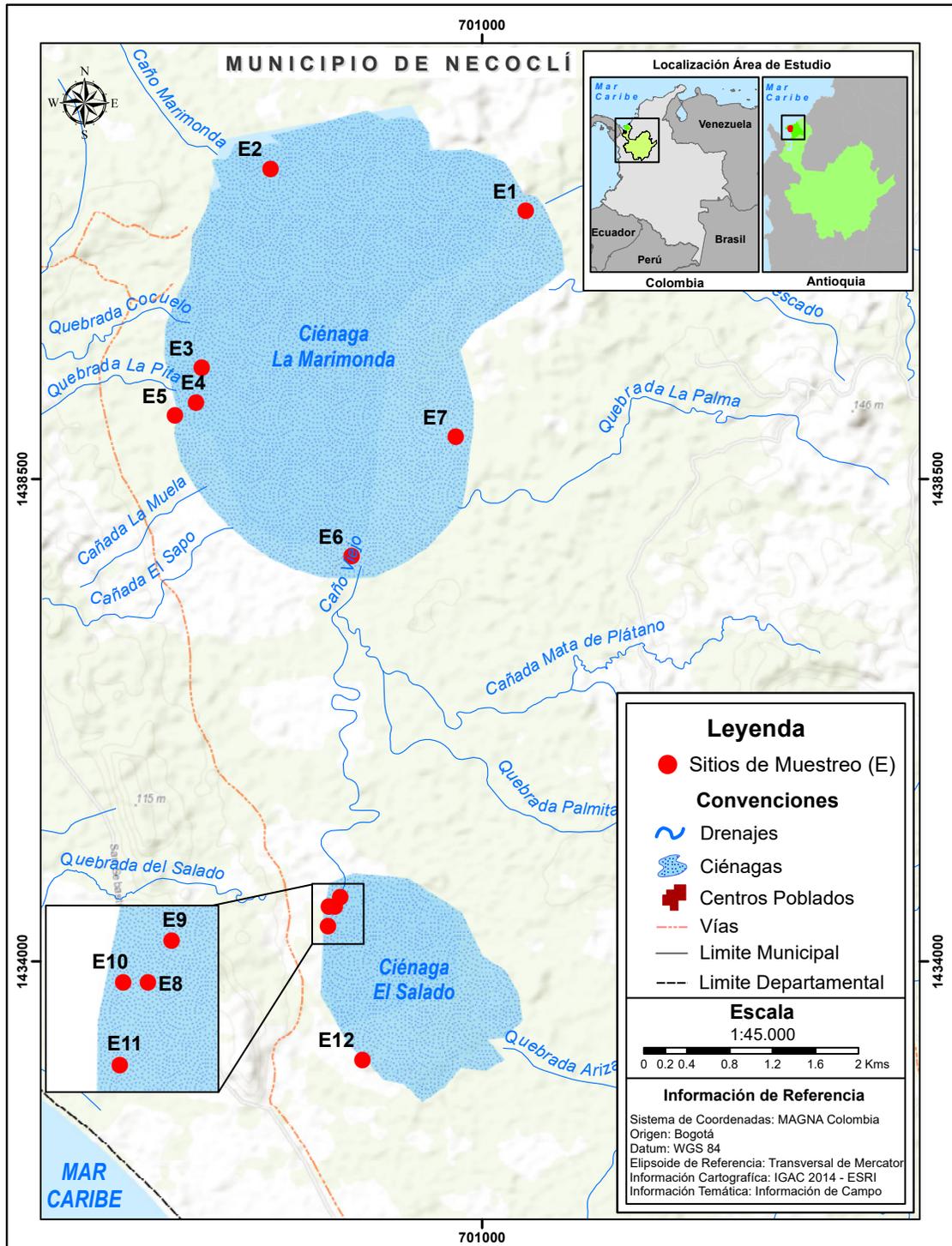


Figura 1. Ubicación geográfica de las estaciones de muestreo. Ciénagas El Salado y La Marimonda - Necoclí Antioquia (Corpourabá, 2009a)

Tabla 1. Concentraciones promedio de metales pesados en sedimentos Cu, Cd, Pb, Zn y Hg en las estaciones de muestreo de las ciénagas El Salado y La Marimonda-Antioquia

Muestra	Cu		Zn		Cd		Pb		Hg		pH*		
	E.S.	E.L.L.	E.S.	E.L.L.	E.S.	E.L.L.	E.S.	E.L.L.	E.S.	E.L.L.	E.S.	E.L.L.	
Marimonda	1	5,214±0,232 a	6,190±5,323 b	5,282 ±3,230 a	10,748 ±4,245 b	0,003 ±0,001 a	<LC	0,008 ±0,004 b	<LC	0,000±0,0005 a	0,0001 ±0,0006 b	7,02	7,09
	2	5,542±0,422 a	6,536 ±4,242 b	3,130 ±2,431 a	8,957 ±6,343 b	0,003±0,002 a	<LC	0,012 ±0,060 b	<LC	0,000±0,0001 a	0,0001 ±0,0006 b	6,98	7,21
	3	5,135±1,532 a	1,247 ±3,231 b	5,679 ±4,342 a	5,401 ±6,353 a	0,002±0,002 a	<LC	0,013 ±0,080 b	<LC	0,000±0,0005 a	0,0001 ±0,0006 b	7,01	7,21
	4	6,118±2,32 a	4,510 ±3,231 b	5,573 ±4,341 a	9,321 ±3,556 b	0,001 ±0,001 a	<LC	0,010 ±0,050 b	<LC	0,000±0,0005 a	0,0001 ±0,0001 b	7,36	7,17
	5	6,863±2,430 a	7,260 ±5,244 b	2,047 ±4,344 a	11,925 ±7,234 b	0,001±0,002 a	<LC	0,003±0,008 b	<LC	0,000±0,0002 a	0,0000 ±0,0002 a	6,87	7,32
	6	7,519±2,432 a	5,985 ±4,342 b	1,347 ±1,331 a	11,254 ±7,342 b	0,001 ±0,004 a	<LC	0,009 ±0,005 b	<LC	0,000±0,0002 a	0,0000 ±0,0002 a	7,12	7,23
	7	3,705±3,233 a	3,816 ±3,543 b	5,005 ±3,615 a	9,048 ±4,633 b	0,001 ±0,004 a	<LC	0,009 ±0,061 b	<LC	0,000±0,0003 a	0,0000 ±0,0001 b	7,24	7,02
El Salado	8	5,728±11,210 a	5,077 ±18,484 b	4,009 ±12,893 a	9,522 ±15,382 b	0,001±0,009 a	-	0,009 ±0,036 b	-	0,000±0,0004 a	0,0000 ±0,0005 a	7,08	7,17
	9	5,423±3,230 a	1,948 ±1,322 b	3,737 ±0,821 a	5,292 ±3,245 b	0,005±0,005 a	<LC	0,010 ±0,081 b	<LC	0,0000 ±0,0006 a	0,0000 ±0,0001 b	7,12	7,12
	10	4,440±3,245 a	3,418 ±1,433 b	3,737 ±3,532 a	5,562 ±4,642 b	0,005 ±0,006 a	<LC	0,009 ±0,062 b	<LC	0,0000 ±0,0001 a	0,0000 ±0,0002 b	7,11	7,33
	11	2,134±4,322 a	5,584 ±4,253 b	9,158 ±4,244 a	8,628 ±7,867 b	0,004 ±0,007 a	<LC	0,017 ±0,070 b	<LC	0,0001 ±0,0007 a	0,0000 ±0,0001 b	7,09	7,12
	12	4,481±3,233 a	4,322±2,433 a	8,656 ±1,432 a	7,188 ±9,434 b	0,007±0,008 a	<LC	0,020±0,082 b	<LC	0,0000 ±0,0006 a	0,0000 ±0,0002 b	7,04	7,23
	13	4,380±12,046 a	3,553 ±12,978 b	6,304 ±18,501 a	7,006 ±11,022 b	0,005 ±0,010 a	-	0,014±0,055 b	-	0,0000 ±0,0003 a	0,0000 ±0,0001 b	7,12	7,32
	LC		4,00	1,50			0,005	0,005			0,000011		7,09

E.S.: Época seca; E.L.L.: Época lluviosa. LC: Límite de cuantificación. Promedios con diferentes letras en la misma columna indican una diferencia estadística significativa, según la prueba de Tukey ($P<0,05$). *Tomado en agua superficial.

Los resultados demuestran que las concentraciones de los metales analizados no sobrepasaron el límite permisible de las Guías de Calidad Ambiental Canadiense: Cd = 0,67 mg kg⁻¹, Pb = 35,0 mg kg⁻¹, Mercurio = 0,17 mg kg⁻¹, Zn = 123,0 mg kg⁻¹, Cu = 35,7 mg kg⁻¹ (CEQG, 2003). En general existe diferencia significativa entre las concentraciones de metales pesados en distintas épocas del año ($P<0,05$). Durante los periodos secos las concentraciones de los metales Cu, Cd, Pb, Zn y Hg son más altas en comparación con los periodos de lluvia, esto puede deberse en parte al aumento de la temperatura del agua, la cual conllevaría a la liberación, la solubilidad o cambios en el estado de oxidación de los metales disueltos en el agua o atrapados en los sedimentos (García et al., 2011).

Otras concentraciones de Cu en sedimentos hallados en Colombia durante la época seca por Doria et al. (2017) en el río Ranchería, La Guajira (46,000 mg kg⁻¹ de Cu) y las reportadas por Fontalvo y Marrugo, (2017) en la Cuenca Baja del río Magdalena (53,30 mg kg⁻¹) son superiores al registrado en las ciénagas Marimonda y El Salado. De igual manera, también se establecieron comparaciones de las concentraciones de Cu durante la época de lluvia, siendo los valores de la ciénaga Marimonda y Salado (7,519-5,584 mg kg⁻¹) superiores al valor reportado por Franco y León-Luna (2010) en la Ciénaga de Mallorquín-Atlántico (LC< 0,126 mg kg⁻¹) e inferior al valor reportado por Fontalvo y Marrugo (2017) en la Cuenca Baja del río Magdalena, Colombia (41,29 mg kg⁻¹).

Al contrastar con las concentraciones de Cu en sedimentos de otras investigaciones a nivel internacional, se logró establecer que Laino-Guanes et al. (2015) reportaron valores de 29,68 mg kg⁻¹ de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala y Guzmán-Colis et al. (2011) con un valor máximo de 50 mg kg⁻¹ de Cu del río San Pedro en el estado de Aguascalientes (México), siendo los resultados de estas investigaciones superiores a las registradas en este estudio. La llegada del cobre a los cuerpos de agua, y posteriormente a los depósitos sedimentarios de las Ciénagas Marimonda y El Salado, puede deberse al empleo de fertilizantes, plaguicidas, quema de desechos sólidos, ingreso de aguas residuales domésticas, vegetación en

descomposición e incendios forestales cercanas al sitio de estudio (ATSDR, 2004; Navarro y Sabater, 2004).

La concentración de Zn en los sedimentos de las ciénagas Marimonda y El Salado fue superior al registrado por Laino-Guanes et al. (2015), la cual reportaron valores entre 4,67-2,25 mg kg⁻¹ de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala durante la época de lluvia. Franco y León-Luna (2010) en los sedimentos de la Ciénaga de Mallorquín-Atlántico reportaron un valor máximo de 46,644 mg kg⁻¹, siendo este valor superior a los que se presentaron en esta investigación.

En general, los valores encontrados de plomo en los sedimentos de las ciénagas Marimonda y El Salado fueron similares a los hallados por Espitia (2014) en la ciénaga Grande de Lorica, Gambote y Soplaviento (Bolívar), en el cual la concentración de Pb no se detectó en ninguna de las estaciones. Del mismo modo los resultados del presente trabajo son inferiores a los publicados por Ortiz-Romero et al. (2015) con una concentración máxima de 41 mg kg⁻¹ en el río Magdalena-tramo Tolima y los reportados por Marrugo y Paternina (2011) en la ciénaga la Soledad (0,16 mg kg⁻¹) y en la Bahía de Cispatá (0,2 mg kg⁻¹) en el departamento de Córdoba. Al contrastar con investigaciones internacionales se encontró que, en Costa Rica, Herrera-Núñez et al. (2013) reportaron concentraciones de plomo con un valor máximo de 44 mg kg⁻¹ en los sedimentos del río Pirro y Wilcke et al. (2000) en sedimentos provenientes de suelos volcánicos (Andisoles) de Costa Rica, los cuales no superan los 7,3 mg kg⁻¹. Siendo estos resultados superiores a las concentraciones de Pb hallados en las ciénagas Marimonda y El Salado.

La presencia de Zn y Pb puede estar asociada principalmente con la materia en suspensión (Duan et al., 2000), debido a que en las áreas de bosques aledañas a estos cuerpos de agua se han producido factores de deterioro ambiental como la destrucción de la vegetación nativa protectora de los cuerpos de agua (Corpourabá, 2009b). De igual manera pueden existir otras posibles fuentes de contaminación tales como: las descargas de agua residual doméstica (García et al., 2007), o bien sea la quema de basuras en lugares cercanos a los caños (El Tuerto, El Sapo, Quebrada El Cocuelo, La Pita, La Muela,

y desemboca por el Caño Mar de Orda). Los residuos de estas actividades pueden llegar a través de escorrentía en los periodos de lluvia a los caños y ser depositados en la ciénaga El Salado y esta a su vez alimentar a la Ciénaga Marimonda de estos contaminantes.

Los valores de Hg encontrados en los sedimentos (0,0001 mg kg⁻¹) de la zona de estudio son inferiores a los encontrados por Fontalvo y Marrugo (2017) en la cuenca baja del río Magdalena en temporada seca (0,13 mg kg⁻¹) y en temporada de lluvia (0,12 mg kg⁻¹). También son inferiores a los estudios realizados por Marrugo y Lans (2006) en la región de la Mojana en estaciones de muestreo localizados en la cuenca del río San Jorge (0,114 y 0,816 mg kg⁻¹ Hg) y por Olivero-Verbel et al. (2004) en el poblado de Caimito (Río San Jorge) concentraciones de mercurio de 0,155 mg kg⁻¹ Hg.

La concentración de Cd en los sedimentos de las ciénagas Marimonda y El Salado durante la temporada seca fue inferior a los reportados en Colombia por Morales y Rojas (2018) en el río Ocoa, municipio de Villavicencio-Meta, cuya concentración máxima de Cd fue de 0,71 mg kg⁻¹ y por Fontalvo y Marrugo (2017), en la cuenca baja del río Magdalena (0,79 mg kg⁻¹). Algunos reportes internacionales como Pernía et al. (2018) indican la presencia de cadmio en el Estero Salado (Ecuador) con un valor de 2341,9±0,47 mg kg⁻¹, siendo superiores al registrado en las ciénagas Marimonda y El Salado. La concentración de Cd en los sedimentos es proporcional a la temperatura, ya que al incrementar la temperatura aumenta la solubilidad de los compuestos. Dado que el Cd no es un elemento que permanece en la columna de agua, encontrar altos niveles en esa matriz indicaría un aporte activo del mismo por vías antrópicas (Hooda y Halloway, 1993). Es posible asociar la presencia del Cd con los efluentes domésticos que contienen desechos metabólicos y productos de consumo (jabones y detergentes), los cuales contribuyen con cantidades apreciables de cobre, cadmio, cromo, plomo, zinc, entre otros (Williams et al., 1974).

En cuanto a la época de lluvia la concentración de Cd estuvo por debajo del límite de cuantificación. Estos resultados fueron comparados con los reportados por Franco y León-Luna (2010) en los

sedimentos de la ciénaga de Mallorquín-Atlántico, con una concentración por debajo del límite de cuantificación ($< 0,040 \text{ mg kg}^{-1}$). Guzmán-Colis et al. (2011) en el río San Pedro en el estado de Aguascalientes -México, indica que en su trabajo no se detectó la presencia de este metal durante esta temporada, presentando resultados similares a los de este estudio. Pero con respecto al trabajo reportado por Doria et al. (2017) en el río Ranchería-La Guajira, las concentraciones de Cd fue de 2500 mg kg^{-1} , siendo su valor reportado superior a los que se presentaron en las ciénagas Marimonda y El Salado.

A partir de los datos obtenidos en éste estudio, se realizaron las correlaciones correspondientes entre el contenido de metales en los sedimentos y pH (Tabla 2). La correlación negativa entre el pH y el Cd ($R = -0,6919$; $P\text{-valor} = 0,012$) demuestra que este resultado está acorde con el aumento de la disponibilidad del metal, en la medida que disminuye el pH (Presley y Trefry, 1980).

Tabla 2. Coeficiente de Correlación de Pearson (nivel de significancia del 95%) para las concentraciones de metales pesados y pH en sedimentos de las ciénagas El Salado y La Marimonda-Antioquia

Correlación	Coefficientes de correlación	P-valor
Cu y Cd	-0,6302	0,0280
Cu y Pb	-0,7291	0,0071
Cu y Zn	-0,6460	0,0233
Cd y Pb	0,6302	0,0281
Cd y pH	-0,6919	0,0127
Pb y Zn	0,7311	0,0069
Zn y Hg	0,7597	0,0041

P-valores por debajo de 0.05 indican importancia estadística de correlaciones no-cero para un nivel de confianza del 95%.

La Tabla 3 muestra las concentraciones promedio del Pb, Cd y Hg en $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Kim et al., 2020), para las diferentes especies recolectadas en ambas

ciénagas. Las especies capturadas poseen hábito carnívoro y son las que se comercializan con mayor frecuencia en la zona. La especie *P. brachypomus* presentó la mayor longitud ($24,6 \pm 4,1 \text{ cm}$) y la especie con mayor peso *C. kraussii* ($163 \pm 107 \text{ g}$). La menor longitud y peso se registró con *A. pulcher* con valores de $16,6 \pm 0,9 \text{ cm}$ y $92,3 \pm 35,1 \text{ g}$.

A nivel general la presencia de Pb ($\text{LC} < 25 \mu\text{g kg}^{-1}$) y Cd ($\text{LC} < 7,5 \mu\text{g kg}^{-1}$) estuvieron por debajo de los valores estipulados en la Resolución 122 (MSPS, 2012). La ausencia de Pb en las diferentes especies puede ser explicada por la forma en que este metal se encuentra en el agua, formando complejos o macropartículas, convirtiéndolo en una forma no biodisponible (Neff, 2002), esto hace que el plomo no sea transferido en forma eficiente a través de la red trófica. Por otra parte, al comparar los resultados de los metales pesados de la especie *P. brachypomus* con los estudios realizadas por Villacreces (2013), se determinó que en el tejido muscular de esta especie los niveles de plomo ($43,706 \mu\text{g kg}^{-1}$) y cadmio ($0,919 \mu\text{g kg}^{-1}$) son superiores a los obtenidos en este estudio, esto se debe a que los especímenes fueron recolectados en piscícolas de sitios cercanos a una infraestructura petrolera.

Las concentraciones de mercurio en las muestras analizadas de tejido muscular presentan el siguiente orden: *P. brachypomus* > *C. kraussii* > *A. pulcher*.

Sin embargo, para el Hg las concentraciones promedio para *A. pulcher* (cocobolo), *C. kraussii* (mojarra amarilla) y *P. brachypomus* (cachama) en todos los casos se encontraron por debajo del límite de Hg en tejido muscular de peces para consumo humano según la Resolución 122 (MSPS, 2012) ($0,5 \mu\text{g g}^{-1} = 500 \mu\text{g kg}^{-1}$). Un análisis comparativo sobre los niveles de Hg en las tres especies de peces presentan diferencias estadísticas ($P < 0,05$).

Numerosas investigaciones reportan correlaciones entre los niveles tróficos y los niveles de mercurio

Tabla 3. Concentraciones de metales pesados ($\mu\text{g kg}^{-1}$) en peces de las ciénagas El Salado y La Marimonda-Antioquia

Especie	Longitud total, cm	Peso, g	Pb	Cd	Hg
<i>A. pulcher</i>	$16,6 \pm 0,9$	$92,3 \pm 35,1$	<LC	<LC	$36,282 \pm 4,120$
<i>C. kraussii</i>	$18,2 \pm 2,6$	$163,0 \pm 107,0$	<LC	<LC	$61,991 \pm 14,685$
<i>P. brachypomus</i>	$24,6 \pm 4,1$	$119,0 \pm 46,0$	<LC	<LC	$107,862 \pm 62,789$
Límite de cuantificación			25	7,5	13,23

en las cadenas alimenticias, indicando que el Hg se biomagnifica en organismos con niveles tróficos superiores (Carrasco et al., 2011; Signa et al., 2013; Muto et al., 2014). En este estudio las concentraciones más altas de Hg fueron encontradas en *P. brachypomus* (cachama) los cuales tienen una tendencia a alimentarse de frutos, semillas y hojas, abundantes durante las épocas de las inundaciones y en la época de aguas bajas, se alimentan de caracoles, cangrejos, insectos, cadáveres de animales diversos y de plancton (Santamaría, 2014), es probable que exista una relación entre el sedimento superficial de la zona de estudio con las concentraciones de mercurio, de acuerdo a como lo describe Carrasco et al. (2011). Al comparar los resultados obtenidos en este estudio de la especie *P. brachypomus* (cachama) se encontró que las concentraciones de Hg fueron superiores que las reportadas por Fernández y González (2009) en Puerto Maldonado.

Las concentraciones de Hg en la especie *C. kraussii* fueron comparadas con las reportadas por Olivero-Verbel et al. (2015) en San Martín de Loba (Bolívar), Marrugo et al. (2010) en la Ciénaga de Ayapel (Córdoba), Gracia et al. (2010) en la Ciénaga de Ayapel (Córdoba), Marrugo et al., 2010, Gutiérrez y Ruiz, 2020 en la Ciénaga de Ayapel (Córdoba), y Palacios-Torres et al. (2018) en el Río Atrato (Chocó), y se determinó que los resultados obtenidos en este estudio son menores que los reportados en otros lugares.

La especie *A. pulcher* (Cocobolo) se alimenta de gusanos, crustáceos e insectos, material vegetal, restos de peces, detritos, insectos y otros (Olaya-Nieto et al., 2010). Es una especie de gran importancia en las cadenas tróficas pues mayormente es consumida por peces de mayor tamaño (UPME, 2015).

Conclusiones

La concentración de metales pesados se encontró por debajo de los límites permisibles de la Guía de Calidad Ambiental Canadiense, algunos autores han destacado en sus investigaciones, que estos metales podrían movilizarse o resuspenderse hacia la columna de agua si se generan cambios en las propiedades del sedimento convirtiéndose en fuentes secundarias de contaminación. De allí la importancia de realizar

monitoreos anuales por parte de la autoridad ambiental de la región en las ciénagas Marimonda y El Salado a fin de detectar cualquier variación en los parámetros fisicoquímicos que pudieran alterar la biodisponibilidad de los metales pesados.

Referencias

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2004. Cobre (copper) CAS#7440-50-8. Atlanta, GA.
- American Public Health Association (APHA), 2017. 3113 metals by electrothermal atomic absorption spectrometry: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC.
- Artunduaga, Y., 2014. Evaluación de riesgo en madres lactantes y determinación de Hg, Pb y Cd en peces del río Cauca entre el corregimiento El Hormiguero, la Comuna Seis en el municipio de Cali y la vereda El Paso de la Torre en el municipio de Yumbo. Trabajo de grado. Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 2000. Official methods of analysis. 17a ed. Gaithersburg, MD.
- Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (CEQG), 2003. Summary tables. Disponible en: https://elaw.org/es/system/files/sediment_summary_table.pdf; consultado: Noviembre de 2018.
- Carrasco, L., Benejam, L., Benito, J., Bayona, J., Díez, S., 2011. Methylmercury levels and bioaccumulation in the aquatic food web of a highly mercury-contaminated reservoir. *Environ. Int.* 37(7), 1213-1218. DOI: 10.1016/j.envint.2011.05.004
- Corporación para el Desarrollo Sostenible del Uraba (Corpourabá), 2009a. Socialización y ajustes de planes de manejo para la declaración de áreas protegidas. Apartadó, Colombia.
- Corporación para el Desarrollo Sostenible del Uraba (Corpourabá), 2009b. Acuerdo 012, por la cual se declara el Distrito de Manejo Integrado – (DIM) Ensenada de rionegro, los Bajos Aledaños, las Ciénagas de Marimonda y el Salado en el municipio de Necolí, departamento de Antioquia, se adopta el Plan de Manejo Ambiental y se adoptan otras disposiciones. Apartadó, Colombia.
- Doria Argumedo, C., Gómez Sierra, J., Marrugo Negrete, J., 2017. Metales en sedimento del río Ranchería, La Guajira. *Bistua: Rev. Fac. Cienc. Básicas* 15(2), 64-68. DOI: 10.24054/01204211.v2.n2.2017.2887
- Duan, Y., Guttman, S., Oris, J., Bailer, A., 2000. Genotype and toxicity relationships among *Hyalella azteca*: I. Acute exposed to metals or low pH. *Environ. Tox. Chem.* 19, 1414-1421. DOI: 10.1002/etc.5620190525

- Escolástico, C., Lerma, A., López, J., Alía, M., 2015. Medio ambiente y espacios verdes. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid.
- Espitia, N., 2014. Determinación de metales pesados en sedimentos superficiales en cuerpos de agua del canal del dique en las poblaciones de Gambote y Soplaviento (Bolívar). Rev. Inst. Investig. Fac. Minas Metal Cienc. Geogr. 17(34), 91-100.
- Fernández, L., González, V., 2009. Niveles del mercurio en peces de Madre de Dios. *Diapositivas* de Stanford Junior University, disponible en: <http://www.minam.gob.pe/mineriailegal/wp-content/uploads/sites/43/2013/10/Carnegie-mercurio-Madre-de-Dios.pdf>; consultado: octubre de 2018.
- Fontalvo Cañas, A., Marrugo Negrete, J., 2017. Metales pesados en sedimentos de la cuenca baja del río Magdalena, Colombia. Tesis de maestría. Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia.
- Franco, A., León-Luna, I., 2010. Geoquímica y concentraciones de metales pesados en un organismo de interés comercial (*Corbula caribaea*. D'orbigny, 1842) en la zona submareal superficial de la Ciénaga de Mallorquín-Atlántico. Bol. Cient. CIOH 28, 69-83 DOI: 10.26640/01200542.28.69_83
- Fuentes-Gandara, F., Pinedo-Hernández, J., Marrugo-Negrerte, J., Díez, S., 2018. Human health impacts of exposure to metals through extreme consumption of fish from the Colombian Caribbean Sea. Environ. Geochem. Health. 40(1), 229-242. Doi: 10.1007/s10653-016-9896-z
- García Aragón, J., Díaz-Delgado, C., Quentin, E., Ávila Pérez, P., Tejada Vega, S., Zarazúa Ortega, G., 2007. Caracterización de la contaminación por metales pesados y reducción de capacidad de almacenamiento hidráulico por azolve de un embalse mexicano. Hidrobiológica 17(2), 127-138. DOI: 10.1007/s10653-016-9896-z
- García, A., Ramírez, N., Vásquez, C., Leal, M., 2011. Impacto del cambio climático en la calidad del agua en México. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA); Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat), México, DF.
- Gracia, L., Marrugo, J., Alvis, E., 2010. Contaminación por mercurio en humanos y peces en el municipio de Ayapel, Córdoba, Colombia. Rev. Fac. Nac. Salud Pública 28(2), 118-124.
- Gutiérrez Bonilla, F., Ruiz, C., 2020. Fish as bioindicators: coal and mercury pollution in Colombia's ecosystems. Environ. Sci. Pollut. Res. 27, 27541-27562. DOI: 10.1007/s11356-020-09159-4
- Guzmán-Colis, G., Ramírez-López, E., Thalasso, F., Rodríguez-Narciso, S., Guerrero-Barrera, A., Avelar-González, F., 2011. Evaluación de contaminantes en agua y sedimentos del río san pedro en el estado de Aguascalientes. Univers. Cienc. 27(1), 17-32.
- Herrera-Núñez, J., Rodríguez-Corralles, J., Coto-Campos, J., Salgado-Silva, V., Borbón-Alpizar, H., 2013. Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del río Pirro. Tecnología en Marcha 26(1), 27-36. DOI: 10.18845/tm.v26i1.1119
- Hooda, P., Alloway, B., 1993. Effect of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soil. J. Soil. Sci. 44, 97-110. DOI: 10.1111/j.1365-2389.1993.tb00437.x
- Kim, T.-H., Kim, J., Kim, M., Suh, W., Kim, J., Yeon, H., Park, Y., Kim, S.-H., Oh, Y.-H., Jo, G.-H., 2020. Exposure assessment and safe intake guidelines for heavy metals in consumed fishery products in the Republic of Korea. Environ. Sci. Pollut. Res. 27, 33042-33051. DOI: 10.1007/s11356-020-09624-0
- Laino-Guanes, R., Bello-Mendoza, R., González-Espinosa, M., Ramírez-Marcial, N., Jiménez-Otárola, F., Musálem-Castillejos, K., 2015. Concentración de metales en agua y sedimentos de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala. Tecnol. Cienc. Agua 6, 61-74.
- Mancera-Rodríguez, N., Álvarez-León, R., 2006. Estado del conocimiento de las concentraciones de mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia. Acta Biol. Colomb. 11(1), 3-23.
- Márquez-Lemus, M., Valadez-Carmona, L., García-Zebadúa, J., Ortiz-Moreno, A., Vázquez-Landaverde, P., Alamilla-Beltrán, L., Mora-Escobedo, R., 2019. Assessment of the variation of the volatile compound composition and antioxidant activity in fruits liquors during the maceration process. CyTA J. Food 17(1), 501-508. DOI: 10.1080/19476337.2019.1595158
- Marrugo, J., Benitez, L., Olivero, J., Lans, E., Gutiérrez, F., 2010. Spatial and seasonal mercury distribution in the Ayapel Marsh, Mojana region, Colombia. Int. J. Environ. Health Res. 20(6), 451-459. Doi: 10.1080/09603123.2010.499451
- Marrugo, J., Lans, E., 2006. Impacto ambiental por contaminación con níquel, mercurio y cadmio en aguas, peces y sedimentos en la cuenca del río San Jorge, en el Departamento de Córdoba. *Informe*. Universidad de Córdoba, Montería, Colombia.
- 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.
- Marrugo-Negrete, J., Olivero Verbel, J., Ceballos, L., Benitez, L., 2008. Total mercury and methylmercury concentrations in fish from the Mojana region of Colombia. Environ. Geochem. Health 30(1), 21-30. 10.1007/s10653-007-9104-2
- Marrugo Negrete, J., Paternina Uribe, R., 2011. Evaluación de la contaminación por metales pesados en la ciénaga la Soledad y bahía de Cispatá, cuenca del Bajo Sinú, departamento de Córdoba. *Anteproyecto* Universidad de Córdoba, Montería, Colombia.

- Miller, J., Miller, J., 2002. Estadística y quimiometría para química analítica. 4a ed. Prentice Hall, Madrid.
- Ministerio de Salud y Protección Social (MSPS), 2012. Resolución 122, Por la cual se modifica parcialmente la Resolución número 776 de 2008 reglamento técnico sobre los requisitos fisicoquímicos y microbiológicos que deben cumplir los productos de la pesca, en particular pescados, moluscos y crustáceos para consumo humano. DO 48,329. Bogotá, DC.
- Morales Robayo, P., Rojas Avirama, R., 2018. Evaluación de la presencia y distribución de arsénico y cadmio en el río Ocoa, municipio de Villavicencio, Meta. Tesis de grado. Facultad de Ingeniería Ambiental, Universidad Santo Tomás, Villavicencio, Colombia.
- Muto, E., Soares, L., Sarkis, J., Hortellani, M., Petti, M., Corbisier, T., 2014. Biomagnification of mercury through the food web of the Santos continental shelf, subtropical Brazil. *Marine Ecol. Prog. Series* 512, 55-69.
- Navarro, E., Sabater, S., 2004. Contaminación de los ríos por metales pesados. *Investig. Cienc.* 336, 26-31.
- Neff, J., 2002. Bioaccumulation mechanisms. En: *Bioaccumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water*. Elsevier, Oxford. UK. pp. 37-56. DOI: 10.1016/B978-008043716-3/50003-8
- Olaya-Nieto, C., Bautista-Blanco, A., Pérez-Pisciotti, M., 2010. Biología reproductiva de cocobolo (*Andinoacara pulcher* Musilová et al. 2009) (Pisces: Cichlidae) en la Ciénaga Grande de Lorica (Córdoba), Colombia. *Actu. Biol.* 32(92), 65-73.
- Olivero-Verbel, J., Caballero-Gallardo, K., Turizo-Tapia, A., 2015. Mercury in the gold mining district of San Martín de Loba, South of Bolívar (Colombia). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22(8), 5895-5907. Doi: 10.1007/s11356-014-3724-8
- Olivero-Verbel, J., Johnson-Restrepo, B., Mendoza-Marín, C., Paz-Martínez, R., Olivero-Verbel, J., 2004. Mercury in the aquatic environment of the village of Caimito at the Mojana region, north of Colombia. *Water Air Soil Pollut.* 159, 409-420. DOI: 10.1023/B:WATE.0000049162.54404.76
- Orozco, F., 2009. Caracterización físico-biótica del litoral del Golfo de Urabá. En: *Dirección General Marítima-Centro Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas* (Eds.), *Caracterización físico-biótica del litoral Caribe colombiano*. Tomo II. Serie Publicaciones Especiales CIOH Vol. 2. Cartagena de Indias, Colombia. pp. 73-85.
- Ortiz-Romero, L., Delgado-Tascón, J., Pardo-Rodríguez, D., Murillo-Perea, E., Guio Duque, A., 2015. Determinación de metales pesados e índices de calidad en aguas y sedimentos del río Magdalena – tramo Tolima, Colombia. *Tumbaga* 2(10) 43-60.
- Palacios-Torres, Y., Caballero-Gallardo, K., Olivero-Verbel, J., 2018. Mercury pollution by gold mining in a global biodiversity hotspot, the Choco biogeographic region, Colombia. *Chemosphere* 193, 421-430. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.160
- Pernía Santos, B., Mero, M., Cornejo, X., Ramírez-Pardo, N., Ramírez, L., Bravo, K., López, D., Muñoz, J., Zambrano, J., 2018. Determinación de cadmio y plomo en agua, sedimento y organismos bioindicadores en el Estero Salado, Ecuador. *Enfoque UTE* 9(2), 89-105. DOI: 10.29019/enfoqueute.v9n2.246
- Presley, B., Trefry, J., 1980. Sediment-water interactions and the geochemistry of interstitial waters. En: *Olausson, E., Cato, J. (Ed.), Chemistry and biogeochemistry of estuaries*. Chichester, NY, Brisbane, Canada. pp. 187- 232.
- Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD), 2015. Perfil productivo municipio de Necoclí: Estudio del perfil productivo urbano y rural para el municipio de Necoclí. Bogotá, DC.
- Riveros, A., Zúñiga, M., Hernández, A., Camaño, A., 2002. Cellular biomarkers in native and transplanted populations of the mussel *Perumytilus purpuratus* in the intertidal zones of San Jorge Bay, Antofagasta, Chile. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 42, 303-312. DOI: 10.1007/s00244-001-0031-4
- Santamaría, S. 2014. Nutrición y alimentación en peces nativos. Monografía. Escuela de Ciencias Agrícolas, Pecuarias y del Medio Ambiente (ECAPMA), Universidad Nacional Abierta y a Distancia, Bogotá, DC.
- Signa, G., Tramati, C., Vizzini, S., 2013. Contamination by trace metals and their trophic transfer to the biota in a Mediterranean coastal system affected by gull guano. *Mar. Ecol. Prog. Series*, 479, 13-24. DOI: 10.3354/meps10210
- Teng, Y., Ni, S., Wang, J. Zuo, R., Yang, J. 2010. A geochemical survey of trace elements in agricultural and non-agricultural topsoil in Dexing area, China. *J. Geochem. Explor.* 104, 118-127. DOI:10.1016/j.gexplo.2010.01.006
- Unidad de Planeación Minero Energética (UPME), 2015. Proyecto UPME 01-2014 subestación La Loma 500kv y sus líneas de transmisión asociadas. Disponible en: <http://www1.upme.gov.co/PromocionSector/InformacionInversionistas/Paginas/UPME-01-2014-La-Loma-500-kV.aspx>; consultado: diciembre de 2018.
- United State Environmental Protection Agency (USEPA), 1998. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry. Method 7473. Washington, DC.
- Villacreces, L., 2013. Evaluación de vanadio como indicador de contaminación de origen petrolero. *Perfiles* 10, 71-73.

Wilcke, W., Kretschmar, S., Bundt, M., Saborío, G., Zech, W., 2000. Depth distribution of aluminium and heavy metals in soil of Costa Rican coffee cultivation area. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163(5), 499-502. DOI: 10.1002/1522-2624(200010)163:5<499::AID-JPLN499>3.0.CO;2-8

Williams, S., Aulenbach, D., Clesceri, N., 1974. Sources and distribution trace metals in aquatic environments. En: Rubin, A. (Ed.), *Aqueous-environmental chemistry of metals*. Ann Arbor Science Publishers, New York, NY. pp. 77-127.