



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y DE LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE INGENIERO GEOGRAFO Y DEL MEDIO AMBIENTE

TEMA: DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS PROCEDENTES
DEL PROCESO ERUPTIVO DEL VOLCÁN COTOPAXI EN PASTO
(*Cynodon dactylon*) Y EN LOS CULTIVOS DE PAPA (*Solanum tuberosum*),
DE LA ZONA GANADERA DE MACHACHI.

AUTORA: CASTILLO JÁCOME, RAQUEL CAROLINA

DIRECTOR: ING. BOLAÑOS GUERRÓN, DARÍO ROBERTO PhD.

SANGOLQUÍ

2019



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y DE LA
CONSTRUCCIÓN**

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, ***“DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS PROCEDENTES DEL PROCESO ERUPTIVO DEL VOLCÁN COTOPAXI EN PASTO (Cynodon dactylon) Y EN LOS CULTIVOS DE PAPA (Solanum tuberosum), DE LA ZONA GANADERA DE MACHACHI”***, realizado por la señorita ***Castillo Jácome, Raquel Carolina***, el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar a la señorita para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 9 de enero del 2019.

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir 'Darío Roberto Bolaños'.

.....
Ing. Bolaños Guerrón, Darío Roberto PhD.
DIRECTOR
C.C.: 1715206593



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y DE LA
CONSTRUCCIÓN**

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, *Castillo Jácome, Raquel Carolina*, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: ***“DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS PROCEDENTES DEL PROCESO ERUPTIVO DEL VOLCÁN COTOPAXI EN PASTO (*Cynodon dactylon*) Y EN LOS CULTIVOS DE PAPA (*Solanum tuberosum*), DE LA ZONA GANADERA DE MACHACHI”***, es de mí autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Sangolquí, 9 de enero del 2019.

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir 'Raquel C. Jácome'.

.....
Castillo Jácome Raquel Carolina
C.C.: 1714808811



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y DE LA
CONSTRUCCIÓN**

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORIZACIÓN

Yo, *Castillo Jácome, Raquel Carolina*, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, publicar el trabajo de titulación: ***“DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS PROCEDENTES DEL PROCESO ERUPTIVO DEL VOLCÁN COTOPAXI EN PASTO (Cynodon dactylon) Y EN LOS CULTIVOS DE PAPA (Solanum tuberosum), DE LA ZONA GANADERA DE MACHACHI”***, en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de nuestra autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 9 de enero del 2019.

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir 'Raquel Jácome'.

.....
Castillo Jácome Raquel Carolina
C.C.: 1714808811

DEDICATORIA

A mi pilar fundamental, la persona que ha sabido siempre ser mi apoyo incondicional, la que ha guiado todos mis pasos, la que me ha visto crecer, reír y llorar, de la que me siento orgullosa y le debo su entrega total, tú mi mamita linda Carmen Rosa.

A mis hermanos Elizabeth, Christian y Gustavo, por ser los mejores hermanos del mundo, porque con todos sus consejos y palabras de amor me han llevado hasta donde estoy, a ustedes que son lo mejor que tengo.

A mis cuñados Alberto, Majito y Carito por todo el apoyo y palabras de aliento, por haberme brindado una mano amiga cuando más lo necesite, por ser mis amigos y los mejores padres para mis sobrinos.

A mis sobrinos Adrián, Kenny, Keily, Diego, Kevin y Mateo por darme amor puro y sincero, porque quiero que se sientan orgullosos y con el tiempo me vean como un ejemplo para seguir, ser la inspiración que necesitan para alcanzar sus sueños, los ama su tía con el alma, vida y corazón.

A mis abuelitos, Mamita Carmela donde quiera que estés sé que tus Bendiciones siempre me acobijaron, sé que mirando el cielo tú estabas guiando mis pasos y cuidándome siempre y a Papito Segundo por siempre darme el amor más dulce, por hacerme reír con cada ocurrencia y cosquilla, por ser tan amoroso con mi familia, siéntase orgulloso porque hoy lo logré.

A mi compañero de vida, Omar por el amor incondicional que me das cada día, por estar siempre conmigo y jamás soltar mi mano, por ser ese empujón que necesitaba para darlo todo en la vida, por ser el motivo de mi felicidad, buhito al fin lo conseguimos.

Y a mí por ser la persona que no se dejó decaer jamás y se demostró que con un poco de amor, paciencia, estudio, esfuerzo y fe las cosas se pueden lograr.

Raquel eres Grande y las mejores cosas están por venir.

AGRADECIMIENTO

A Dios por nunca soltar mi mano y estar en mi vida guiándome de la mejor forma, por ayudarme a ser la persona que soy y de la cual me siento orgullosa.

A mi familia: mamita linda por todo el amor que me has dado, por haber hecho de mi la profesional, hija, y amiga, mamita no me alcanzará la vida para agradecerte tanto, a mis hermanos por siempre alentar a la hermana menor, por sacarme una sonrisa o calmar mi llanto con un abrazo, por siempre estar a mi lado, les amo tanto pay por todo, a mis cuñados por siempre recibirme con el más tierno de los abrazos, por ayudarme con las cosas que no he podido resolver y he tenido que pedir consejos de vida, pay por ser los mejores, a mis sobrinos por siempre darme las mejores experiencias de vida, porque con ellos siento que vivo mi segunda infancia, por sacarme de la rutina pay bebes.

A mi compañero de vida, Omar por ser la persona que me ha soportado durante todo el proceso de formación, por ser el mejor novio y amigo, por ser la persona con la cual he podido desahogar mis penas, sonreír con el corazón y cumplir mis sueños, gracias por hacer de mi vida un camino más llevadero, mi buhito.

A mis mejores amigas: Erika (“Gordita”) y Mony (Gatito), por estar siempre dispuestas a escucharme y darme aliento en los momentos más oscuros de mi vida ustedes han sido y serán la luz que necesito para seguir creciendo, pay por todas las horas invertidas en locuras, risas, llantos porque solo así hemos podido conseguir esto que también es su meta cumplida. Por demostrarme que la amistad verdadera existe, pay.

A la Directora del Proyecto Dra. Elenita Mafla, por su entrega total en el desarrollo del trabajo, por ayudarnos en todos los aspectos que se necesitaron, por estar siempre pendiente de nosotros, por las regañadas y momentos de felicidad compartidos, porque sin usted esto no hubiera sido posible, Dios le pague por todo.

A mi Director de Tesis Dr. Darío Bolaños, por ayudarme a cumplir mis sueños entre ellos cruzar el continente que me saco más de una lágrima de felicidad, por siempre estar dispuesto ayudarme y compartir conmigo una amistad, Dios le pague por todo.

A nuestra segunda madre Ing. Paulina Guevara por la acogida tan hermosa y llena de amor que nos acobijó en nuestra estancia de investigación, por abrirnos las puertas de su casa y su familia, Dios le pague por todo.

A mis chicas del futbol “la última y nos fuimos” por hacer de mis últimos semestres una experiencia de vida llevándonos la copa a casa, por el compromiso y por dejarme sudar la camiseta a su lado. Y a mis chicos de “X-VIDEOS”, por dejarme ser parte de ustedes, por cada instante compartido y cada locura realizada, por ser mis amigos y siempre brindarme su amistad pay por todo, bebes.

A todas las personas que decidieron ser parte de mi vida universitaria, que me dejaron más de una lección aprendida, un momento compartido, sonrisas y llantos, por dejarme compartir más de un momento y que siempre los recordaré con cariño y les viviré agradecida por todo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIÓN	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	ii
AUTORIZACIÓN	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
ÍNDICE DE CONTENIDO	vi
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO I	1
1. GENERALIDADES	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Definición del Problema	3
1.3. Justificación e Importancia del Problema	6
1.4. Descripción del área de estudio	6
1.5. Objetivos	8
1.5.1. Objetivo General	8
1.5.2. Objetivos Específicos	8
1.6. Metas	9
CAPÍTULO II	10
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1. Volcán Cotopaxi	10
2.2. Metales Pesados	13
2.2.1. Arsénico (As)	13
2.2.2. Cadmio (Cd)	16
2.2.3. Cobre (Cu)	17
2.2.4. Mercurio (Hg)	19
2.2.5. Plomo (Pb)	20

	vii
2.2.6. Talio (Tl)	22
CAPÍTULO III	24
3. MATERIALES Y MÉTODOS	24
3.1. Fase Experimental	24
3.1.1. Muestreo	24
3.1.2. Muestreo y Análisis de las especies vegetales	25
3.1.3. Métodos de Análisis	30
3.2. Análisis Estadístico de Resultados	31
3.2.1. Pruebas de varianza ANOVA	31
3.2.2. Correlación	34
CAPÍTULO IV	36
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1. Análisis de concentraciones de metales pesados	36
4.2. Comparación de concentraciones con Normativa vigente	37
4.2.1. Arsénico	38
4.2.2. Cadmio	39
4.2.3. Cobre	39
4.2.4. Mercurio	40
4.2.5. Plomo	41
4.3. Mapas de concentración de los metales analizados	42
4.4. Comparación	52
4.4.1. Análisis de Varianza	52
4.4.1.1. Arsénico en Ceniza, Pasto y Papa	52
4.4.1.2. Cobre en Ceniza, Pasto y Papa	53
4.4.1.3. Plomo en Ceniza, Pasto y Papa	55
4.5. Correlación	56
4.5.1. Análisis de Varianza	57
4.5.1.1. Cobre en Pasto, Suelo: Superficial, Medio y Profundo	57
4.5.1.2. Mercurio en Pasto, Suelo: Superficial, Medio y Profundo	58
4.5.2. Análisis de Correlación	60
4.5.2.1. Correlación de Mercurio	60

	viii
CAPÍTULO V	62
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	62
5.1. Conclusiones	62
5.2. Recomendaciones.....	63
ANEXOS.....	64
REFERENCIAS	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Determinación de metales pesados en ceniza.</i>	2
Tabla 2. <i>Enfermedades causadas por toxicidad de metales pesados.</i>	4
Tabla 3. <i>Resumen de la Historia Eruptiva del Volcán Cotopaxi.</i>	12
Tabla 4. <i>Rango y contenido de As en vegetales de consumo.</i>	15
Tabla 5. <i>Rango y contenido de Cadmio en vegetales de consumo.</i>	17
Tabla 6. <i>Rango y contenido de Cobre en vegetales de consumo.</i>	18
Tabla 7. <i>Concentraciones medias, mínimas y máximas de Mercurio en cultivos de papa.</i>	20
Tabla 8. <i>Rangos y contenido de Plomo en vegetales de consumo.</i>	22
Tabla 9. <i>Nomenclatura utilizada durante los muestreos.</i>	24
Tabla 10. <i>Características de las zonas de muestreo.</i>	26
Tabla 11. <i>Ubicación de los puntos de muestreo para Pasto</i>	29
Tabla 12. <i>Ubicación de los puntos de muestreo para Papa.</i>	29
Tabla 13. <i>Límites de detección mediante ICP-OES expresado en mg.kg⁻¹</i>	31
Tabla 14. <i>Concentración en mg.kg⁻¹ de metales pesados en Papa.</i>	36
Tabla 15. <i>Concentración en mg.kg⁻¹ de metales pesados en Pasto</i>	37
Tabla 16. <i>Método ANOVA un solo factor.</i>	52
Tabla 17. <i>Análisis de Varianza de Arsénico.</i>	53
Tabla 18. <i>Método ANOVA un solo factor.</i>	54
Tabla 19. <i>Análisis de Varianza de Cobre.</i>	54
Tabla 20. <i>Método ANOVA un solo factor.</i>	55
Tabla 21. <i>Análisis de Varianza de Plomo.</i>	55
Tabla 22. <i>Concentración de Cobre y Mercurio en Suelo Superficial, Medio y Profundo.</i>	56
Tabla 23. <i>Método ANOVA un solo factor.</i>	57
Tabla 24. <i>Análisis de Varianza de Cobre.</i>	58
Tabla 25. <i>Método ANOVA un solo factor.</i>	59
Tabla 26. <i>Análisis de Varianza de Mercurio.</i>	59
Tabla 27. <i>Correlación entre P, SS y SP de Mercurio.</i>	60
Tabla 28. <i>Resultados de Correlación.</i>	60

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Dinámica de los metales pesados.	3
<i>Figura 2.</i> Zona de Estudio.	7
<i>Figura 3.</i> Fotografía del Volcán Cotopaxi.	11
<i>Figura 4.</i> Enfermedades provocadas por intoxicación de Arsénico.	15
<i>Figura 5.</i> Puntos de muestreo de pasto Hacienda Altamira.	26
<i>Figura 6.</i> Puntos de muestreo de pasto Hacienda San Ramón.	27
<i>Figura 7.</i> Puntos de muestreo de pasto Hacienda La Laguna.	27
<i>Figura 8.</i> Puntos de Muestreo de papa Hacienda Altamira.	28
<i>Figura 9.</i> Puntos de Muestreo de papa Hacienda San Ramón.	28
<i>Figura 10.</i> Correlación y regresión Lineal.	35
<i>Figura 11.</i> Concentración de Arsénico en Pasto.	38
<i>Figura 12.</i> Concentración de Arsénico en Papa.	38
<i>Figura 13.</i> Concentración de Cadmio en Papa.	39
<i>Figura 14.</i> Concentración de Cobre en Pasto.	39
<i>Figura 15.</i> Concentración de Cobre en Papa.	40
<i>Figura 16.</i> Concentración de Mercurio en Pasto.	40
<i>Figura 17.</i> Concentración de Mercurio en Papa.	41
<i>Figura 18.</i> Concentración de Plomo en Pasto.	41
<i>Figura 19.</i> Concentración de Plomo en Papa.	42
<i>Figura 20.</i> Gráfica de Intervalos de Ceniza, Pasto y Papa para Arsénico.	53
<i>Figura 21.</i> Gráfica de Intervalos entre Ceniza, Pasto y Papa para Cobre.	54
<i>Figura 22.</i> Gráfica de Intervalos entre Ceniza, Pasto y Papa para Plomo.	56
<i>Figura 23.</i> Gráfica de Intervalos entre Pasto y Suelo de Cobre.	58
<i>Figura 24.</i> Gráfica de Intervalos entre Pasto y Suelo de Mercurio	59
<i>Figura 25.</i> Proceso de Secado de muestras - ESPE.	64
<i>Figura 26.</i> Proceso de pesaje de muestras - ESPE.	64
<i>Figura 27.</i> Etiquetado y pesaje de muestras para Digestión Ácida-USC.	65
<i>Figura 28.</i> Digestión Ácida y Uso del Equipo Digestor Perkin-USC.	65

RESUMEN

El Cantón Mejía tiene como actividades económicas principales la agricultura y ganadería. En 2015, la zona fue afectada por la caída de ceniza generada en los procesos volcánicos del volcán Cotopaxi. El presente estudio se centra en determinar las concentraciones de Arsénico, Cadmio, Cobre, Mercurio, Plomo y Talio en pasto y papa. Para ello se realizó un muestreo en las haciendas Altamira, San Ramón y La Laguna ubicadas en las Parroquias de Aloasí y Machachi, pertenecientes al municipio (GAD del cantón Mejía). Se analizaron 45 muestras por el método ICP- OES y fueron comparadas con concentraciones de suelo y ceniza. Los resultados mostraron elevados contenidos de Arsénico, Cobre, Plomo en pasto y, de Arsénico, Cadmio y Cobre en papa. Por otro lado, se realizó la prueba ANOVA para determinar una relación estadística entre varianzas de las especies vegetales y ceniza, la cual dio como resultado que existen diferencias significativas por lo que no existe una relación directa. Finalmente se realizó un análisis de Correlación de Pearson para el Mercurio, con los estratos de suelo y pasto, a un nivel de significancia del 95% y se determinó que el pasto no se correlaciona con el suelo superficial, medio y profundo, es decir que las concentraciones de Mercurio del suelo no se relacionan de forma causal hacia las existentes en los vegetales y depende del tipo de suelo para la disponibilidad de absorción y acumulación.

PALABRAS CLAVE:

- **ANOVA**
- **TRASLOCACIÓN**
- **CORRELACIÓN DE PEARSON**
- **METALES PESADOS**

ABSTRACT

Canton Mejia has a primary economic activity agriculture and livestock. At 2015, this place has been affected by the fall of ash generated by volcanic processes of Cotopaxi volcano. The present study focuses on determining concentrations of Arsenic, Cadmium, Cupper, Mercury, Lead, and Thallium, in grass and potato. In order to this, a sampling was carried out in 3 farms: Altamira, San Ramón and La Laguna located in Aloasí and Machachi parishes (GAD of Canton Mejia). 45 samples were analyzed by ICP-OES method and compare with sediment and ash concentrations. Results showed high content of Arsenic, Copper, Lead in pasture and also Arsenic, Cadmium, Copper in potato. On the other hand, ANOVA test was performed to determine a static relationship between variances of plant species and ash, which resulted in significant difference so there is not direct relationship. Finally, in the Pearson Correlation, an analysis for Mercury was carried out, with soil strata, it was determined with a level of significance of 95%, and it was determined that the grass does not correlate with the superficial, middle and deep soil, which means that Mercury concentration of soil doesn't correlate in a causal form with existent vegetables and depends of kind of soil for the disponibility of absorption of these metals.

KEY WORDS:

- **ANOVA**
- **TRASLOCATION**
- **PEARSON CORRELATION**
- **HEAVY METALS**

CAPÍTULO I

1. GENERALIDADES

1.1. Antecedentes

El Volcán Cotopaxi se encuentra ubicado sobre la Cordillera Oriental de los Andes ecuatorianos, en dirección Latitud $0^{\circ}38'$ Sur; Longitud $78^{\circ}26'$ Oeste, a 60 km al sur de Quito, mide aproximadamente 5897 m., es un estratovolcán cubierto por una capa de hielo en los 1000 m superiores del cono (Métaxian, Araujo, Mora, & Lesage, 2003), de los procesos eruptivos más destacados se mencionan los siguientes periodos: 1532-1534, 1742-1744, 1766-1768, 1853-1854, y 1877-1880, debido a la frecuencia de sus erupciones es considerado uno de los volcanes más peligrosos y activos de la actualidad, los fenómenos volcánicos que afectan a los pobladores cercanos son: las caídas de ceniza y escoria, coladas de lava, flujos piro clásticos, flujos de lodo y escombros, que afectan no solo a la salud de los pobladores sino a que además contaminan los recursos suelo, agua y aire (Aguilera & Toulkeridis, 2006, pág. 19).

El suelo es uno de los recursos con mayor afectación por las caídas de ceniza, ya que caen sobre este de forma directa y por efecto de los vientos predominantes tienen afectaciones por largos periodos de tiempo, las mayores caídas de ceniza del volcán Cotopaxi se han producido en las zonas occidentales del Cantón Mejía, principalmente las poblaciones de Machachi y El Chaupi. Estas zonas podrían ser cubiertas por una capa de varios centímetros de ceniza lo cual tendría efectos importantes en la salud de los seres vivo (Geofísico, 2016).

Al ser Mejía un cantón dedicado a la agricultura y ganadería, los pobladores, las autoridades civiles y los productores agrícolas a menudo se cuestionan por los efectos de la ceniza volcánica en la salud humana y animal, además de los daños producidos en cultivos, suelos y el

abastecimiento de agua potable. La ceniza volcánica contiene una gama de elementos solubles potencialmente tóxicos entre los cuales se destaca el Azufre y Aluminio, en ocasiones elementos radiactivos, que pueden ser puestos en libertad, ya sea rápida o más lentamente con el contacto con agua o fluidos corporales, o por cadena trófica por el consumo de alimentos contaminados (Casadevall, 1991).

Un estudio realizado por (Sánchez, 2017), determinó la presencia de As, Cu y Pb en ceniza del volcán Cotopaxi que fue recolectada en una hacienda de Machachi, mediante un análisis mineralógico y multielemental, utilizando difracción de rayos X (XRD) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), Ver Tabla 1.

Tabla 1.

Determinación de metales pesados en ceniza.

Elemento	Unidad	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Arsénico	mg.kg ⁻¹	0,96	1,20	1,03	0,99
Cobre	mg.kg ⁻¹	13,24	14,40	14,87	15,23
Plomo	mg.kg ⁻¹	1,03	1,09	1,12	1,11

Fuente: (Sánchez, 2017).

De esta forma las plantas encuentran biodisponibilidad de metales y por medio de la absorción y acumulación se produce movilidad de estos elementos químicos en el suelo que están íntimamente relacionados con la raíz de las especies vegetativas, ver Figura 1. La bioacumulación permite que los elementos contaminantes sean fitodisponibles al momento de consumo de la planta generando daños en la salud del consumidor (Tovar, Ortiz, & Jaraba, 2015).

Por tal motivo este proyecto se enfoca en la cuantificación de los metales pesados en las plantas con el objetivo de determinar la correlación existente entre las especies vegetales y suelo, con la finalidad de definir si las concentraciones están dentro de los límites recomendados para el

consumo humano y animal. Este trabajo se encuentra enmarcado en el proyecto de investigación aprobado por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE: “Cuantificación de metales pesados procedentes del proceso eruptivo del volcán Cotopaxi en suelo y pasto de la zona ganadera de Machachi y su relación con la contaminación de la leche producida en la zona”, el cual se está ejecutando por el Departamento de Ciencias Exactas, como representante de la ESPE, en colaboración con el Laboratorio de Tecnología Ambiental de la Universidad de Santiago de Compostela.

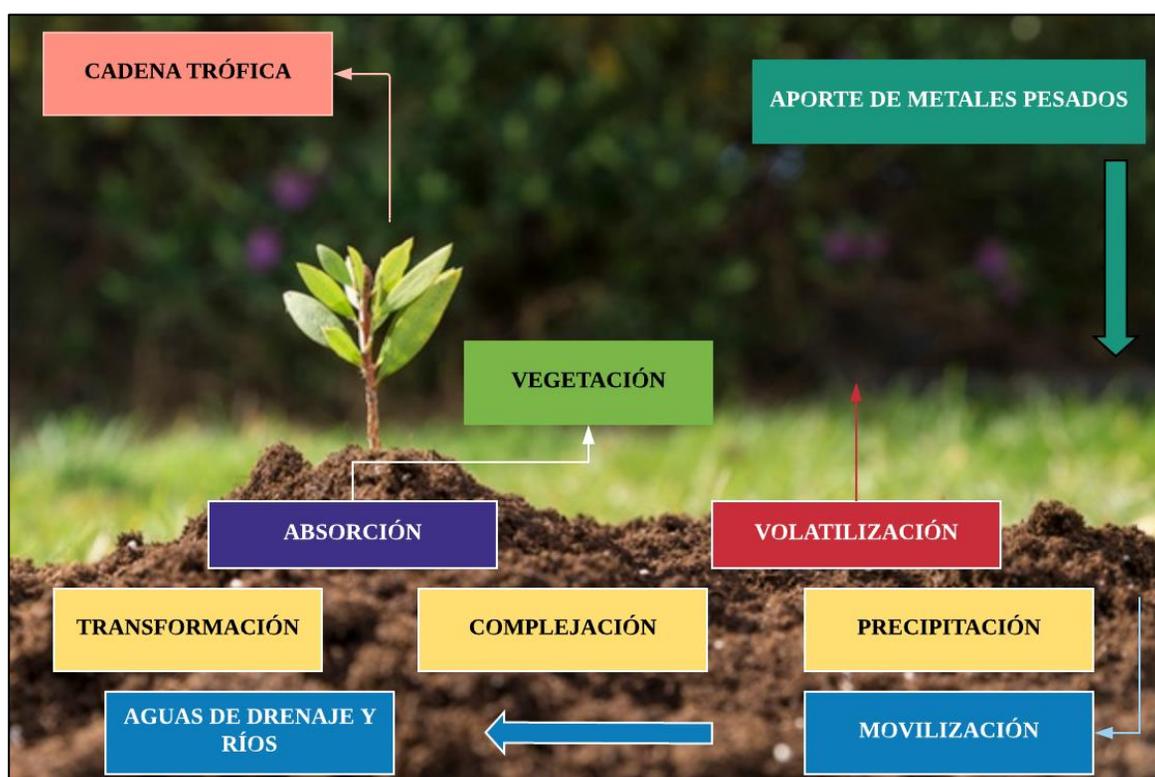


Figura 1. Dinámica de los metales pesados.

Fuente: (Castillo, 2010).

1.2. Definición del Problema

Los procesos volcánicos conllevan presencia de metales pesados, los cuales caen en el suelo y por acción del agua sufren procesos de transporte, absorción o lavado (Achiba, DU, & VERLOO, 2009). Un subproducto es la caída de ceniza volcánica, la cual está formada por pequeños

fragmentos de roca, minerales y vidrio volcánico, la partícula de la ceniza tiene un diámetro de 2 milímetros o menor, cuanto menor sea el tamaño de la partícula más viajará por acción del viento. En un estudio se determinó que la ceniza está compuesta de óxidos de Silicio, Aluminio, Hierro y en menor porcentaje de Óxidos de metales alcalinos térreos tales como CaO, MgO, Na₂O, K₂O, además contiene sales solubles consecuencia de la condensación de ácidos minerales fuertes durante su formación (Tejada, 2018).

La ceniza se acumula en los recursos suelo y agua, siendo estos principales nutrientes para las plantas. Los metales comúnmente encontrados en el suelo incluyen, Al, Fe, Mn, Cu, Cr, Cd, Zn, Se, Ni, Ag, Pb y Hg. Estos contenidos metálicos son recogidos del suelo por los cultivos que crecen en él (Hornburg & G., 1995). Al ser absorbidos por los vegetales son transferidos hacia los animales y finalmente a los seres humanos por la cadena trófica. Al ser los vegetales parte del alimento del ser humano y aporte para el desarrollo de sus actividades metabólicas, se debe tomar en cuenta la concentración de los metales existentes en los alimentos, al igual que las consecuencias que causa consumir productos contaminados, en la Tabla 2 se muestran algunas enfermedades producidas por la toxicidad de los metales: As, Cd, Cu, Hg, Pb y Tl (Jarup, 2003).

Tabla 2.

Enfermedades causadas por toxicidad de metales pesados.

Metal	Consecuencias en la salud
Arsénico (As)	Complicaciones en los sistemas del cuerpo humano: Sistema tegumentario, respiratorio, nervioso, inmune, cardiovascular, renal, reproductivo endocrino y del desarrollo (Abdula, Chandanaa, Jayasumana, & Silva, 2015).
Cadmio (Cd)	Afecta diversos órganos y tejidos como son: riñón (produciendo disfunción renal tubular, proteinuria e insuficiencia renal crónica), corazón (produciendo arterosclerosis aórtica y coronaria, incremento en colesterol y ácidos grasos); huesos, testículos, placenta, y sistema nervioso central y periférico (Méndez, 2007).
Cobre (Cu)	La intoxicación por Cobre puede causar anemia, daño hepático y renal e irritación estomacal e intestinal y es una causa fundamental de la enfermedad de Wilson (Mahler, 2003).

Continúa =>

Mercurio (Hg)	Afecta al sistema nervioso central, daña el sistema nervioso afectando el cerebro y nervios ya que se complica el paso de la sangre hacia los mismos, los riñones también se ven afectados ya que es el órgano que permite la acumulación de este metal. En caso de que el mercurio se encuentre en estado sólido en forma de polvo afectará al sistema respiratorio provocando náuseas, vómitos diarrea, aumento de la presión arterial y aceleración del corazón y por ingesta afecta al estómago e intestinos (ATSDR, 2018).
Plomo (Pb)	Desarrolla torpeza, irritabilidad, falta de atención, constipación epigástrica, vómito y convulsiones, en ocasiones muerte; asimismo, una manifestación clásica de esta intoxicación es la neuropatía periférica observada principalmente en adultos laboralmente expuestos al plomo (Haschek, Rousseaux, & Wallig, 2013).
Talio (Tl)	Se observa que intoxicaciones agudas producen parálisis, psicosis y alopecia (Dermatol, 1998).

Fuente: Varios.

Se consideraron el pasto y la papa, el primero usado por el ganado vacuno como alimento principal, el cual se caracteriza por presentar mayor afinidad de captación de metales pesados, tienen un sistema de raíces masivas y profundas, con tolerancia a variaciones climáticas extremas y soporta niveles elevados de Aluminio, Manganeso, Arsénico, Cadmio, Cromo, Níquel, Plomo, Zinc, Mercurio, Selenio y Cobre (Troung, 2005), mientras que la papa es considerada hiperacumuladora de elementos tóxicos, con un rango promedio en tubérculos que oscila entre:

- 0,021 mg·kg⁻¹ para Cd
- 0,29-1,0 m·kg⁻¹ para Ni
- 3,0-6,6 mg·kg⁻¹ para Cu
- 10-26 mg·kg⁻¹ para Zn, en base seca (Kabata-Pendias, 2000).

Este cultivo ocupa un lugar importante en la dieta alimentaria para los habitantes de las zonas altas del país, con un consumo anual per cápita que fluctúa según las ciudades: 122 kg en Quito, 80 kg en Cuenca y 50 kg en Guayaquil. Los restaurantes de Quito y Guayaquil consumen alrededor de 16294 t.año⁻¹ (Sherwood, 2002). Al ser dos vegetales de consumo diario de la zona

ganadera de Machachi, se prevé determinar las concentraciones de los metales pesados, para confrontar con Normativas vigentes de alimentos recomendados para consumo humano y animal.

1.3. Justificación e Importancia del Problema

Las plantas han desarrollado mecanismos altamente específicos para absorber y acumular nutrientes (Lasat, 2000), sin embargo, algunos metales y metaloides no esenciales para los vegetales son absorbidos y acumulados en la planta debido a que presentan un comportamiento electroquímico similar a los elementos nutritivos requeridos. La absorción de metales pesados por las plantas es generalmente el primer paso de su entrada a la cadena alimentaria, después de la absorción los metales, estos están disponibles para los herbívoros y humanos, si los vegetales contienen rangos que sobrepasen el límite admisible permitirá que los consumidores se vean directamente afectados, pues durante los procesos biológicos algunos metales son eliminados mientras que otros se mantienen latentes dentro del cuerpo humano afectando a los diferentes sistemas y órganos ocasionando enfermedades irreversibles incluyendo el cáncer hasta la muerte (Alloway, 1995).

1.4. Descripción del área de estudio

El Cantón Mejía, se encuentra ubicado al Sur-Oriente de la provincia de Pichincha, en el centro norte del callejón interandino, tiene una población de 62888 habitantes, el cantón se encuentra entre 600 y 4750 msnm, por lo cual tiene precipitaciones de 131 mm, posee un clima templado-frío ya que sus variaciones de temperatura oscilan entre los 13°C - 22°C, además presenta vientos máximos de 7,6 m.s⁻¹ y mínimos de 4 m.s⁻¹, en dirección Este (Muñoz, 2008).

Su principal fuente económica está basada en la agricultura y la ganadería, algunos productos agrícolas que se cultivan en el sector son papas, mellocos, zanahorias, cebollas, además son

productores de leche cruda (Mejía, 2014). En consecuencia, a la erupción del Volcán Cotopaxi en el año 2015, la ceniza perduro alrededor de 3 meses sobre el área agrícola y ganadera, afectando la salud de los habitantes de la zona y trayendo consigo fuertes pérdidas económicas de las cosechas y cabezas de ganado.

La investigación se realizó en tres haciendas que fueron afectadas por la erupción, cuyos nombres son: La Laguna, Altamira y San Ramón, y se dedican a la producción de leche en la zona rural de Machachi y están ubicadas en los cantones de Aloasí y Machachi, véase Figura 2.

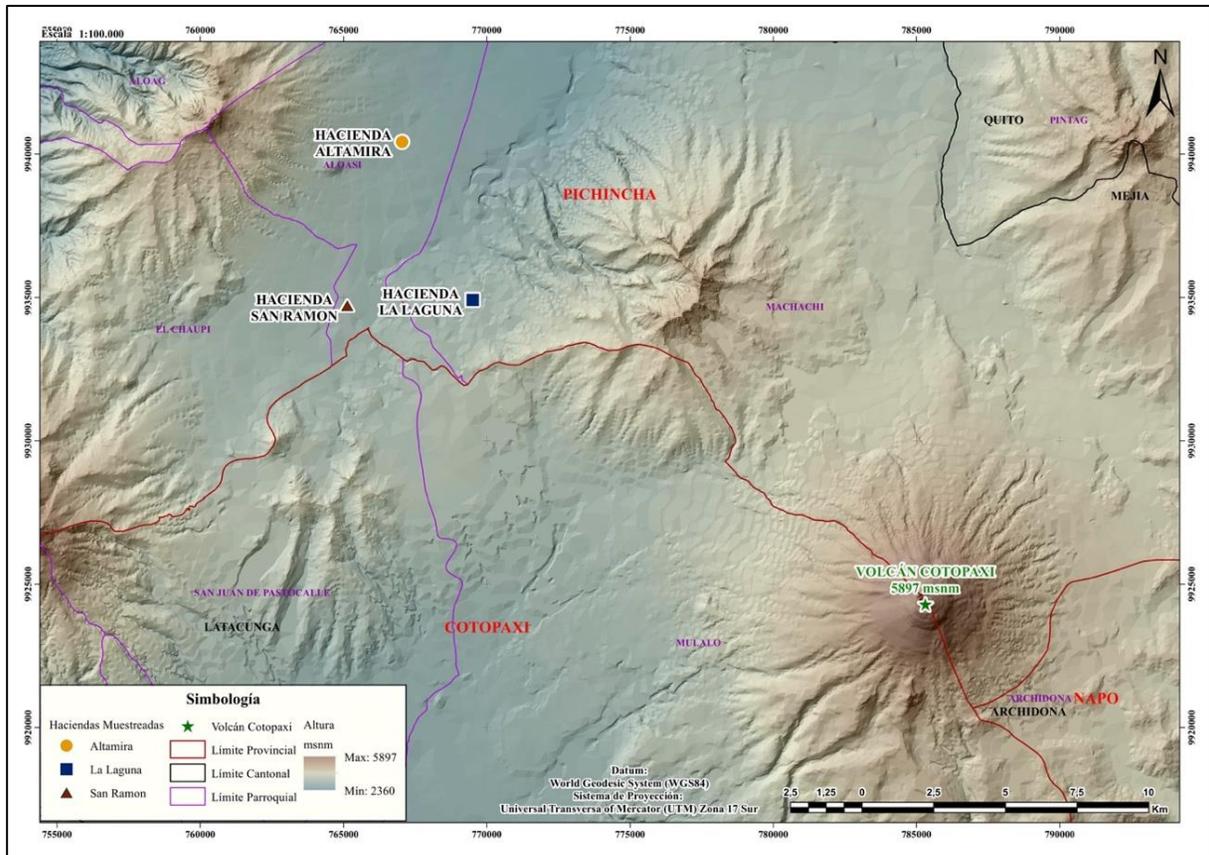


Figura 2. Zona de Estudio.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Determinar las concentraciones de los metales pesados en pasto y cultivos de papa, procedentes de los procesos eruptivos del volcán Cotopaxi en la zona ganadera de Machachi, por medio de absorción atómica, para establecer un análisis de transmisión de los metales entre la ceniza y las especies vegetales y determinar si los cultivos son aptos para el consumo humano y animal.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Determinar las concentraciones de los metales pesados: Cadmio (Cd), Talio (Tl), Plomo (Pb), Arsénico (As), Mercurio (Hg), y Cobre (Cu), en pasto.
- Determinar las concentraciones de los metales pesados: Cadmio (Cd), Talio (Tl), Plomo (Pb), Arsénico (As), Mercurio (Hg), y Cobre (Cu), en papa.
- Determinar la correlación entre ceniza, pasto y papa de los metales pesados: Arsénico (As), Cobre (Cu) y Plomo (Pb).
- Determinar la correlación entre pasto y suelo de los metales pesados: Arsénico (As), Cobre (Cu) y Plomo (Pb).
- Elaborar 6 mapas de concentración de cada metal del lugar de estudio, tanto en pasto y papa.
- Una matriz de correlación de cuantificación de metales pesados entre pasto-suelo.
- Un mapa de concentración de al menos un metal analizado del lugar de estudio, tanto en pasto y papa.
- Cincuenta y cuatro muestras entre pasto y papa.

1.6. Metas

- Seis reportes fisicoquímicos de concentración de los metales pesados en pasto.
- Seis reportes fisicoquímicos de concentración de los metales pesados en papa.
- Dos matrices de correlación de cuantificación de metales pesados entre ceniza-pasto, y ceniza -papa.
- Dos matrices de correlación de cuantificación de metales pesados entre pasto-suelo y papa-suelo.
- Doce mapas de concentración de los metales pesados para pasto y papa.
- Cincuenta y cuatro muestras entre pasto y papa.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Volcán Cotopaxi

La cordillera de los Andes es una cadena montañosa ubicada sobre el cinturón de fuego del Pacífico, se formó por el movimiento de la convergencia de placas tectónicas de Nazca debajo de la placa Sudamericana, entre los países que son atravesados por la cordillera está Ecuador. Este país en su región Sierra tiene numerosos volcanes como Cotopaxi, Tungurahua, Sangay entre otros, los cuales han producido diversos acontecimientos volcánicos durante toda su vida (Wolf, 1878).

Uno de los volcanes perteneciente a la Cordillera de los Andes del Ecuador es el Volcán Cotopaxi, ubicado a 45km al Sureste Quito, es un estratovolcán de 5897 (msnm) y ha presentado actividad volcánica en los últimos años. Estudios realizados de cartografía geológica, análisis químicos de rocas y estratigrafía, han determinado que el volcán presenta periodos de erupción cada siglo, además que genera dos tipos de erupciones: andesíticas y riolíticas que han permitido caracterizar por los vulcanólogos como un volcán bimodal (Hall & Mothes, 1994).

Al ser un volcán bimodal, tiene particularidades específicas según el tipo de erupción, las erupciones andesíticas se caracterizan por aumento de intensidad, partiendo de leves a moderadas, los flujos piroclásticos que se generan con este tipo de erupciones afectan a un área menor a 15 km en las direcciones Noroeste, Noreste y Sureste, además pueden producir una capa de ceniza que llega hasta 30 cm en las zonas afectadas, mientras que las erupciones riolíticas son de mayor magnitud y extensión sus flujos han llegado hasta las cercanías de Rumipamba al norte, por medio del cauce del Río Pita (Hall, M.; Mothes, P.; Eissen, J., 2000).

Un subproducto de los procesos volcánicos es la caída de ceniza, un dato histórico del Volcán Cotopaxi (ver Figura 3), manifiesta que en el año 1877 en la ciudad de Quito se depositó una capa de ceniza que tuvo 6 mm de espesor, el volcán ha producido mayor caída de ceniza en las zonas occidentales, por la dirección de los vientos desde el este, viéndose afectadas zonas como Machachi, Saquisilí, Chaupi y Pastocalle, generando importantes efectos para los pobladores de estos sectores (EPN, 2018).

Sobre la base de la historia eruptiva conocida del volcán durante los últimos 2200 años, se ha calculado que la probabilidad actual de un evento eruptivo grave es del 72%, la Tabla 3 muestra un resumen de la erupción del Volcán; en el caso de una gran erupción, debido al aumento significativo de la población y la infraestructura moderna en su entorno, se produciría una tragedia humana enormemente devastadora en comparación con eventos catastróficos pasados (SGR, 2018).



Figura 3. Fotografía del Volcán Cotopaxi.
Fuente: (SGR, 2018).

Tabla 3.*Resumen de la Historia Eruptiva del Volcán Cotopaxi.*

FECHAS	ACONTECIMIENTOS
15/Junio/1742	Se produjo dos erupciones durante este año, donde se registraron caídas de ceniza y generación de lahares, flujos de lodo con escombros, afectación directa en los alrededores del volcán.
30/Noviembre/1744	Existió una de las más grandes erupciones del volcán, con presencia de lahares y caídas de ceniza con 10 cm de espesor que afectaron a poblaciones como Latacunga y Valle de los Chillos al igual que en Napo. Entre los daños causados por este acontecimiento se enlistan: muertes humanas y animales, contaminación de recursos agua, aire y suelo, al igual que destrucción de infraestructura.
10/Febrero/1766	Se registraron caídas de ceniza, con lluvia de piedra pómez, al igual que emanaciones de lava compuestos por lodo y escombros. Provocando destrucción de viviendas y granjas principalmente de Latacunga.
02/Abril/1768	Los flujos de lodo llegaron hasta Latacunga e inundaron el valle de los chillos cerca de Tumbaco, al norte llegó hasta Pasto, al este llegó hasta el río Napo mientras que por el oeste hasta el Océano Pacífico. Hubo abundante caída de ceniza, en las cercanías del volcán la ceniza se acumuló hasta 1 metro. Pérdidas económicas de cultivos y ganadería, se destruyeron viviendas, puentes y caminos.
26/Junio/1877	Existió caídas de ceniza durante varias horas, al igual que formación de lahares, el promedio del espesor de la ceniza en Machachi fue de 2 cm, 6 cm en Quito y Latacunga. También se presentaron inundaciones y oscuridad completa en Quito por varias horas. Fallecieron más de 600 pobladores también destrucción de sembríos e infraestructura.
15/Abril/2015	Incremento de actividad volcánica con emisiones de SO ₂ y aparición de tremor con posibles explosiones freáticas, largos olores a Azufre inundaron poblaciones cercanas.
14/Agosto/2015	Manifestación de explosiones pequeñas escuchados por habitantes cercanos y andinistas, la cual produjo caída de ceniza hasta Amaguaña y hasta Santo Domingo, la caída de ceniza se prolongó hasta finales de noviembre en menor magnitud, lo cual generó paralización de actividades al igual que el uso de vías y transporte.

Fuente: (Padilla & Toulkeridis, 2015).

La ceniza es un subproducto de las erupciones volcánicas producido al momento de que los gases de la cámara magmática del volcán expulsan el magma hacia el exterior y que por acción del enfriamiento este material se solidifica y se fragmenta en partículas sólidas conocidas como ceniza, está conformada por minerales, vidrio volcánico y fragmentos pequeños de roca, es dura abrasiva

e insoluble, con un diámetro de 2 mm o menor, mientras menor sea el tamaño de la ceniza más viajará por acción del viento (SGR, 2018).

Según Sánchez, (2017), al realizar un análisis de composición química de la ceniza determinó la presencia de metales pesados como Arsénico, Cobre y Plomo. Las concentraciones fueron medidas en la ceniza recolectada en la zona ganadera de Machachi, lo cual podría significar que existiría absorción por parte del suelo y plantas de cultivo del sector.

2.2. Metales Pesados

Es un grupo de elementos de carácter metálico, determinados por: su densidad ($> 4 \text{ g.cm}^{-3}$), a los cuales se les atribuye características de contaminantes, tóxicos y ecotóxicos. Estos elementos producen diversos efectos sobre la salud de los seres humanos al ser ingeridos en algún alimento cuya concentración sobrepase el límite consumible (Ruíz, 2010), a continuación, se detallará algunas propiedades de los elementos químicos: Arsénico, Cadmio, Cobre, Mercurio, Plomo y Talio, los cuales pertenecen al estudio propuesto y tienen riesgos graves para la salud si existen caso de toxicidad.

2.2.1. Arsénico (As)

El arsénico es un metaloide de mayor predominancia sobre la corteza terrestre, que se presenta en diferentes formas inorgánicas y orgánicas al igual que en muchos minerales formadores de rocas porque puede sustituir químicamente a Fósforo (V), Silicio (IV), Aluminio (III), Hierro (III) y Titanio (IV) en estructuras minerales (Martínez, 2017). Alimentos como vegetales, granos, carnes y pescados presentan una significativa fuente de exposición al arsénico en todo el mundo, cuanto mayor sea la concentración total de arsénico en el suelo (la suma de todas las especies de As, independientemente de su biodisponibilidad) mayor será la absorción de As por el cultivo, las

concentraciones de As en los suelos o sedimentos son el resultado de la interacción compleja y dinámica entre las entradas y las salidas (Oberoi, Barchowsky, & Wu, 2014).

Las fuentes naturales de As en las cuencas agronómicas están dominadas por la erosión del lecho rocoso (mecánico, químico y biológico), aunque el arsénico en suelos aeróbicos tiene una biodisponibilidad menor y no representa una preocupación inmediata por la absorción del cultivo, el suelo aeróbico puede acumular el arsénico a partir de insumos humanos, retenerlos durante largos períodos de tiempo y controlarlos cuando cambian las condiciones redox (Steinmaus, y otros, 2014). El As no es esencial para las plantas, en altos contenidos interviene en los procesos metabólicos de las plantas generando inhibición en el crecimiento de estas y posteriormente su muerte, sin embargo, en los vegetales granos y otros cultivos alimenticios sus concentraciones son bajas (Malika, Goel, & Kaura, 2012).

Algunas fuentes de As podrían ser actividades geológicas o antropogénicas. En individuos fisiológicos, el sistema de órganos se describe como un grupo de órganos que realizan transacciones colectivas y se asocian con otros sistemas para funciones corporales convencionales. El As se ha asociado con la persuasión de una variedad de complicaciones en los sistemas de órganos del cuerpo: sistema tegumentario, nervioso, respiratorio, cardiovascular, hematopoyético, inmune, endocrino, hepático, renal, reproductivo y del desarrollo, ver Figura 4 (Abdula, Chandanaa, Jayasumana, & Silva, 2015). Los rangos y contenido medio de As en vegetales de consumo se muestran en la Tabla 4.

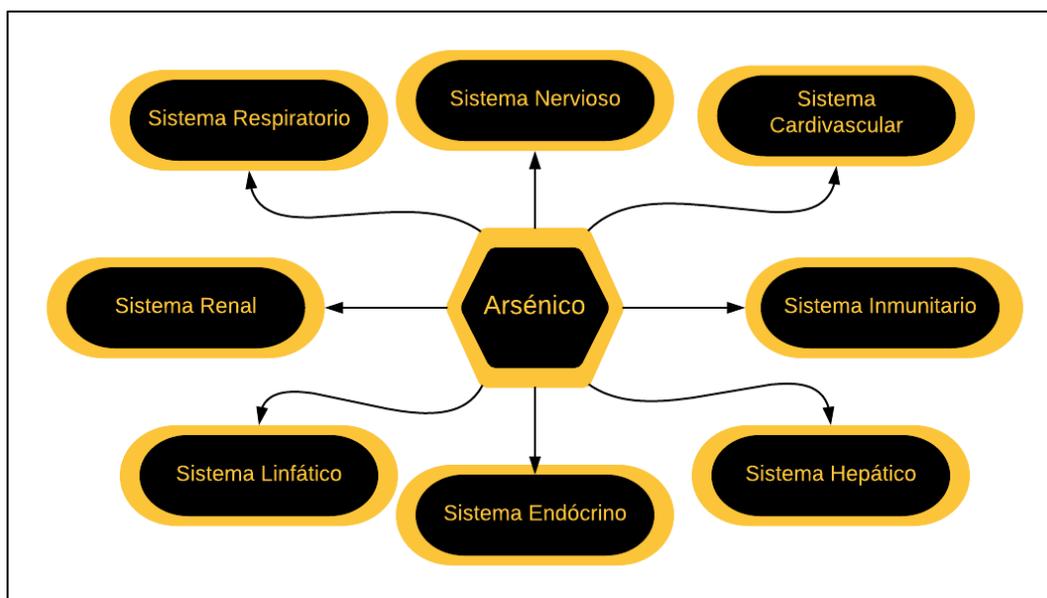


Figura 4. Enfermedades provocadas por intoxicación de Arsénico.
Fuente: (Abdula, Chandanaa, Jayasumana, & Silva, 2015).

Debido a la toxicidad del As que puede afectar a plantas, animales y por cadena trófica a los seres humanos diferentes Organizaciones s han determinado el normas de regulación para Arsénico, así la Comisión Mixta FAO/OMS del Codex Alimentarius ha fijado que el valor máximo para consumo de Arsénico en $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$, la Agencia de Protección Ambiental EPA recomienda que para consumo sea $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, la Agencia de Seguridad y Salud Ocupacional OSHA permite un límite de exposición permisible de 10 microgramos de arsénico por metro cúbico de aire, la Administración de Alimentos y Drogas de EEUU FDA permite en alimentos una concentración de $0,5$ a 2 mg.kg^{-1} y finalmente según INEN 269, en el Ecuador el Límite determinado para alimentos con arsénico es de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, (WHO, 2018), (FAO, 2014), (ATSDR, 2007).

Tabla 4.

Rango y contenido de As en vegetales de consumo.

Planta	Órgano	Rango (mg.kg^{-1} , peso seco)
Papa	Tubérculo	30 – 200
Pastos	Hojas	20 – 160

Fuente: (Kabata, 2010)

2.2.2. Cadmio (Cd)

El Cadmio es un metal natural que se encuentra en la Tabla Periódica de los Elementos entre el Zinc (Zn) y Mercurio (Hg), con un comportamiento químico similar al Zn, está presente en la corteza terrestre con 0,1 partes por millón. La deposición atmosférica causa un aumento en el contenido de Cd en el suelo agrícola superior, que con el tiempo se reflejará en una mayor ingesta humana por los alimentos y por lo tanto en un mayor riesgo humano por daños renales y otros efectos relacionados con el cadmio (Clare, y otros, 2018).

La vía de la exposición humana a partir de cultivos agrícolas es susceptible a aumentos en el Cd del suelo, ya que el aumento en el contenido de Cd del suelo resulta en un aumento en la absorción de Cd por parte de las plantas. La fitotoxicidad se debe a la reducción de la tasa de transpiración, fotosíntesis y a la concentración de clorofila que da como resultado un retraso en el crecimiento de las plantas y una alteración en la concentración de nutrientes en las raíces y las hojas el contenido de cadmio de los fertilizantes y la restricción de la entrada de cadmio a las tierras de cultivo mediante la aplicación de lodo de alcantarillado y otros productos de desecho (Shafi, Bakht, & Hassan, 2009).

La población está expuesta al Cd vía oral y por inhalación, la primera se da por ingesta de comida y agua contaminada ya sean granos, cereales hojas de vegetales, frutas, viseras de animales, mientras que la segunda se da durante procesos industriales (Mahler, 2003). Afecta diversos órganos y tejidos como son: riñón (produciendo disfunción renal tubular, proteinuria e insuficiencia renal crónica), corazón (produciendo arterosclerosis aórtica y coronaria, incremento en colesterol y ácidos grasos); huesos, testículos, placenta, y sistema nervioso central y periférico. El pulmón es un órgano muy susceptible a la exposición a cadmio, la inhalación crónica subaguda, puede

producir bronquitis con daño progresivo alveolar, fibrosis secundaria y enfisema 11 (Méndez, 2007). Kabata, (2010) en un estudio determinó en algunos vegetales los rangos de contenido de cadmio aptos para consumo, véase Tabla 5; La DL_{50} (oral) del Cd en animales oscila entre 63-1125 $mg.kg^{-1}$.

Tabla 5.

Rango y contenido de Cadmio en vegetales de consumo.

Planta	Órgano	Rango ($mg.kg^{-1}$, peso seco)
Papa	Tubérculo	0,15 – 0,25
Pastos	Hojas	0,1 – 234

Fuente: (Kabata, 2010).

Diferentes Organismos han determinado el consumo máximo permisible de Cadmio en diferentes ambientes para no afectar a la salud de los seres vivos, es así que EPA determinó que el consumo de agua con de $0,005 mg.L^{-1}$ no afectan a la salud humana, mientras que la FDA ha determinado que los niveles de Cadmio en agua no excedan los $0,005 mg.L^{-1}$ en agua embotellada y finalmente la OSHA estableció un límite de $5 \mu g.m^{-3}$ (ATSDR, 2012).

2.2.3. Cobre (Cu)

El Cobre es un metal de número atómico de 29, masa atómica de 63, con sus principales estados de oxidación (+1 y +2) y dos isótopos naturales (^{63}Cu y ^{65}Cu), con abundancias del 69,17% y 30,83% respectivamente. El Cu es un micronutriente esencial para todos los organismos vivos. En las plantas, actúa como un cofactor redox activo y participa en múltiples procesos biológicos como la fotosíntesis, la respiración, la remodelación de la pared celular y la resistencia al estrés oxidativo. La deficiencia de Cu reduce las tasas de crecimiento, el conjunto de semillas y el rendimiento debido a la fotosíntesis deteriorada y la fertilidad del polen, también juega un papel importante en la salud humana como un cofactor enzimático involucrado en la respiración celular,

desintoxicación de radicales libres, pigmentación, desarrollo de neuronas, formación de tejido conectivo y transporte de hierro (Vries, Römken, & Schütze, 2006).

Por otro lado, el Cu es tóxico cuando está presente en exceso, principalmente debido a su papel en la generación de especies de oxígeno altamente reactivas que causan daño celular, causa inhibición para el alargamiento de la raíz y el crecimiento de la planta, además que se demostró que las características del suelo influyen de manera directa y determinantes con las concentraciones de metales en estos y con los niveles de disponibilidad hacia las plantas (Huang, y otros, 2016); mientras que en humanos en dosis altas, puede causar anemia, daño hepático y renal e irritación estomacal e intestinal y es una causa fundamental de la enfermedad de Wilson. Kabata (2010) determinó los rangos aceptables para consumo en vegetales, véase Tabla 6.

Para los límites permisibles EPA determinó que en el agua potable no contenga más de 1,3 mg.L⁻¹, el Ministerio de Agricultura de EE. UU. recomienda una dosis diaria de 900 microgramos de Cu al día en personas de la tercera edad y la OSHA establece un límite para vapores con 0,1 ml.m⁻³ y 1 mg.m⁻³ para polvos de Cu y finalmente el Consejo de Nutrición y Alimentos del Instituto de Medicina recomienda una cantidad de 340 µg.día⁻¹ de Cu para niños hasta los 3 años de edad, 440 µg.día⁻¹ para edades de 4 a 8 años, 700 µg.día⁻¹ para edades de 9 a 13 años, 890 µg.día⁻¹ para edades de 14 a 18 años y 900 µg.día⁻¹ para adultos (ATSDR, 2004).

Tabla 6.

Rango y contenido de Cobre en vegetales de consumo.

Planta	Órgano	Rango (mg.kg ⁻¹ , peso seco)
Papa	Tubérculo	3,0 – 6,6
Pastos	Hojas	1,1 – 33,1

Fuente: (Kabata, 2010).

2.2.4. Mercurio (Hg)

Mercurio tiene un número atómico de 80, una masa atómica de 201, dos estados de oxidación (+1 y +2) y siete isótopos estables, de los cuales ^{202}Hg es el más abundante al 29,6% de la masa total, seguido de ^{200}Hg y ^{199}Hg al 23,3% y 17,0% respectivamente, además es el único metal líquido a temperatura ambiente. La movilidad del Hg requiere de disolución y degradación biológica y química de los compuestos orgánicos, especialmente hacia formas metiladas del Hg elemental. En condiciones de suelo aeróbicas dominan a especies catiónicas del Hg, en condiciones de suelo anoxias es probable que ocurran complejos.

La absorción de Hg desde el suelo a las plantas es baja constituyéndose en una barrera para la traslocación desde las raíces a las partes aéreas de las plantas, de esta forma, altas concentraciones de Hg en el suelo producen sólo aumentos moderados en los niveles del metal en las hojas por absorción desde el suelo. El Hg es aerotransportado contribuye significativamente al contenido de este metal en los cultivos y por esta razón, al consumo humano y animal. Una parte de Hg atmosférico es absorbido directamente por las hojas de las plantas, el que pasa al humus del suelo por abscisión foliar (Patra & Sharma, 2000).

Entre las afectaciones a la salud por consumo de Hg, se presentan daños en el sistema nervioso con afectaciones al cerebro y nervios ya que se complica el paso de la sangre hacia los mismos, los riñones también se ven afectados por que es el órgano que permite la acumulación de este metal. En caso de que el Hg se encuentre en estado sólido en forma de polvo afectará al sistema respiratorio provocando náuseas, vómitos diarrea, aumento de la presión arterial y aceleración del corazón y por ingesta afecta al estómago e intestinos (ATSDR, 2018).

Organizaciones que velan por la salud de los pobladores determinaron valores expresados como niveles que no deben excederse para la ingesta de Mercurio, es así que EPA y FDA han establecido un límite para mercurio en agua potable de $2 \mu\text{g.kg}^{-1}$, la FDA estableció un valor de 1 mg.kg^{-1} en mariscos y pescados, mientras que la OSHA estableció un límite de 0.1 ml.m^{-3} en exposiciones de vapor de Hg, finalmente Jansson, (2002), recopiló información de concentraciones de Hg aptas para consumo de diferentes países ver Tabla 7, (ATSDR, 2004).

Tabla 7.

Concentraciones medias, mínimas y máximas de Mercurio en cultivos de papa.

País	Cultivo	Concentración (mg kg^{-1} , peso seco)		
		Media	Mínima	Máxima
Suecia	Papas: tubérculo	0,041	0,004	0,142
Australia	Papas: tubérculo	0,150	0,020	1,050
Reino Unido	Papas: tubérculo	0,150	-	-
Noruega	Papas: tubérculo	0,060	< 0,010	0,225
Polonia	Papas: tubérculo	0,110	-	-

Fuente: (Jansson, 2002).

2.2.5. Plomo (Pb)

El Plomo es un metal gris azulado pesado, de bajo punto de fusión, que se produce naturalmente en la corteza terrestre. Sin embargo, rara vez se encuentra naturalmente como un metal. Por lo general, se encuentra combinado con dos o más otros elementos para formar compuestos de plomo. El plomo metálico es resistente a la corrosión (es decir, no es atacado fácilmente por aire o agua). Cuando se expone a aire o agua, se forman películas delgadas de compuestos de plomo que protegen al metal de nuevos ataques. El plomo se moldea fácilmente y se puede combinar con otros metales para formar aleaciones (DOHAH, 2007).

Es un contaminante ambiental altamente tóxico, su presencia en el ambiente se debe principalmente a las actividades antropogénicas como la industria, la minería y la fundición. En los

suelos contaminados con Pb se suele encontrar también Cd y Zn (Hettiarchchi & Pierzynski, 2002), por analogía entre sus propiedades y características metálicas algo similar a lo que ocurre para la triada de Fe-Ni-Co. En estos casos la barrera suelo-planta limita la traslocación de Pb a la cadena alimenticia, ya sea por procesos de inmovilización química en el suelo según se ha reportado (Laperche, Gaddman, & Traina, 1997) o limitando el crecimiento de la planta antes de que el Pb absorbido alcance valores que puedan ser dañinos al ser humano. El Pb presente en suelos contaminados puede llegar a inhibirse mediante la aplicación de fósforo y óxidos de magnesio; sin embargo, estos tratamientos pueden llegar a afectar la biodisponibilidad de otros metales esenciales como el Zn (Hettiarchchi & Pierzynski, 2002).

El Pb entra al cuerpo a través de la absorción intestinal por medio de la ingestión; a los pulmones ingresa a través de la inhalación y en la piel por adsorción; el plomo que ha ingresado al organismo es transportado por medio del torrente sanguíneo a todos los órganos y tejidos. Una vez absorbido puede acumularse en huesos, dientes, hígado, pulmón, riñón, cerebro (Goyer & Clarsksom, 2001).

Clínicamente los síntomas más importantes que se observan en la intoxicación por Pb son: dolor de cabeza, irritabilidad, dolor abdominal y otros relacionados con el sistema nervioso central en intoxicaciones agudas (Japur, 2003). Mientras que en la intoxicación crónica en humanos con frecuencia desarrolla torpeza, irritabilidad, falta de atención, constipación epigástrica, vómito y convulsiones, en ocasiones muerte; asimismo, una de las manifestaciones clásicas de esta intoxicación es la neuropatía periférica observada principalmente en adultos laboralmente expuestos al Pb. Por otro lado, los niños expuestos son afectados por encefalopatía presentan letargo, torpeza, vómito, irritabilidad y anorexia, en casos graves la prolongada exposición puede

ocasionar disminución en la función cognitiva, memoria y aprendizaje disminuido y déficit mental al atravesar la barrera hematoencefálica y placenta (Haschek, Rousseaux, & Wallig, 2013).

Para los límites permisibles la EPA establece $15 \mu\text{L}^{-1}$ en agua potable, mientras que CDC considera $10 \mu\text{g.dL}^{-1}$ como valor máximo, mientras que en alimentos se detalla a continuación el contenido medio de Pb en vegetales de consumo se muestran en la Tabla 8, (ATSDR, 2007).

Tabla 8.

Rangos y contenido de Plomo en vegetales de consumo

Planta	Órgano	Rango (mg kg^{-1} , peso seco)
Papa	Tubérculo	0,05
Pastos	Hojas	0,01 – 35

Fuente: (Kabata, 2010).

2.2.6. Talio (Tl)

El Talio es uno de los metales más tóxicos, tiene un peso molecular de 204, está clasificado en el grupo IIIA de la tabla periódica y la exposición medioambiental ocurre en forma de emisiones de fábricas de cemento, plantas carboneras y esmaltadoras (ATSDR, 2018). El Talio es usado para catalizar ciertas aleaciones de metales, en la manufactura de componentes Electrónicos, colorantes, lentes para la óptica, joyería y superconductores; su uso como pesticida ha sido restringido en muchos países como Estados Unidos de Norteamérica, pero aún es utilizado en países en vía de desarrollo. Históricamente el talio fue usado como tratamiento en enfermedades como la sífilis y tuberculosis; pero en la actualidad se utilizan radioisótopos del talio en estudios de imágenes del miocardio (Moore, House, & Dixon, 1993).

Las fuentes principales de exposición de este metal son mediante el consumo de alimentos contaminados, fumando cigarrillos, respirando niveles bajos en aire y tocando suelos contaminados por el metal, que a su vez es absorbido a través de la piel y tracto gastrointestinal al realizar una

digestión, después de la exposición inicial grandes cantidades son excretadas por la orina durante las 24 horas, después de este periodo la excreción se vuelve más lenta y las heces se convierten en otro medio de excreción; la vida media del talio en el organismos ha sido reportada en un rango de 1 a 30 días y puede ser dosis dependiente (Saha, 2005). Existen numerosos reportes en donde se observa que intoxicaciones agudas con talio producen parálisis, psicosis y alopecia. (Dermatol, 1998). La OSHA determinó que el límite de exposición en aire es de $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$ (ATSDR, 1992).

CAPÍTULO III

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Fase Experimental

3.1.1. Muestreo

El muestreo se realizó en tres haciendas: Altamira, La Laguna y San Ramón, ubicadas en las parroquias rurales del cantón Mejía, provincia de Pichincha, siguiendo la Norma INEN 378 Conservas vegetales muestreo y mediante el Instructivo ITN/N/07. Los puntos de muestreo se ubicaron mediante el Método Aleatorio Simple recolectando las muestras en zig-zag, se definieron 18 puntos por cada hacienda, los muestreos se llevaron a cabo en tres épocas del presente año, en la Tabla 11 y Tabla 12 detallan información de las coordenadas de los puntos de muestreo.

Se tomaron nueve puntos de muestreo por cada hacienda en pasto, es decir que se obtuvo 27 muestras; mientras que en papa se obtuvo 18 muestras, se analizaron un total de 45 muestras en esta parte del proyecto de investigación, para etiquetar la muestra se utilizó nomenclatura que determina el tipo de muestra seguido del lugar de muestreo, el número de muestra y el mes en el que se realizó la toma, véase Tabla 9.

Tabla 9.

Nomenclatura utilizada durante los muestreos.

LISTADO	NOMENCLATURA
Pasto	P
Tubérculo	T
Hacienda Altamira	HA
Hacienda La Laguna	HL
Hacienda San Ramón	HR
Primera Muestra	1
Segunda Muestra	2
Tercera Muestra	3
Mes de Abril	A
Mes de Mayo	M
Mes de Junio	J

El primer muestreo fue realizado el 17 de abril de 2018, correspondiente a época de invierno, con un total de 6 puntos de muestreo para las Haciendas: HA y HR, mientras que para la HL solo hubo 3 puntos, el segundo muestreo fue tomado el 16 de mayo del 2018 correspondiente a época de transición de la estación lluviosa a estación seca, con un total de 6 puntos de muestreo en las Haciendas HA y HR, mientras que en la HL solo hubo 3 puntos de muestreados, finalmente el último fue llevado a cabo el 12 de junio de 2018 correspondiente a la época seca con un total de 6 puntos en las haciendas HA y HR mientras que para la HL solo hubo 3 puntos de muestreo, es decir que por fecha de muestreo se recolectaron 18 muestras entre pasto y papa (en HA y HR); pero en todos los muestreos no se logró obtener las muestras de papa en la Hacienda La Laguna debido a que fue tiempo de cosecha y ya no existía la especie vegetativa en el lugar es decir que hubo 9 puntos de muestreo en la HL.

3.1.2. Muestreo y Análisis de las especies vegetales

Para la toma de muestras se utilizó el Muestreo Aleatorio Simple en cada hacienda con recolección de muestras en zig-zag, la ubicación de los puntos en los cuales se realizó el muestreo de pasto y papa fueron ubicados geográficamente con el Collector for ArcGis descargado en un Smartphone, con una licencia personal adquirida en ESRI, el cual permitió recolección de información como: coordenadas geográficos, información de fecha, tipo de muestra tomada y fotografías de cada punto muestreado, al igual que permitió la navegación en la zona de estudio con la ubicación ideal para los muestreos, ya que permite cargar un BaseMap en cual permite la actualización de datos y descarga de los mismos en la plataforma ARCGIS Online. Como se mencionó con anterioridad los lugares para el muestreo se llevaron a cabo en tres haciendas del

sector, en total se analizaron 45 muestras correspondientes a pasto (27) y papa (18), a continuación se detallaran las características físicas de cada una de las haciendas, el número de puntos de muestreo (ver Tabla 10), en las figuras: Figura 5, Figura 6 y Figura 7 muestra la ubicación de los puntos muestreados de cada hacienda para pasto, las figuras: y en las se muestra la ubicación de los puntos muestreados de cada hacienda para papa.

Tabla 10.

Características de las zonas de muestreo.

Cantón	Hacienda	Propietario	Puntos de Muestreo	Tipo muestra
Aloasí	Altamira	Carlos Altamirano	18	Pasto y papa
Aloasí	San Ramón	Cesar Fustillos	18	Pasto y papa
Machachi	La Laguna	Galo Ávila	9	Pasto

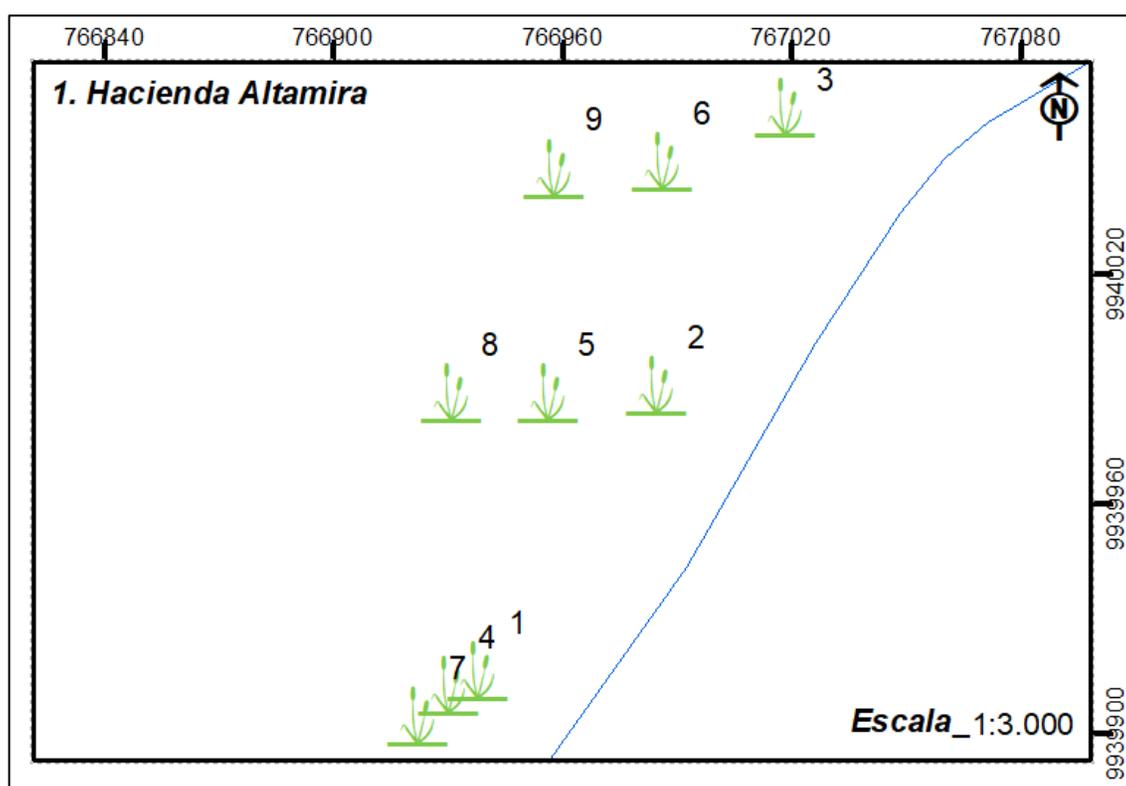


Figura 5. Puntos de muestreo de pasto Hacienda Altamira.

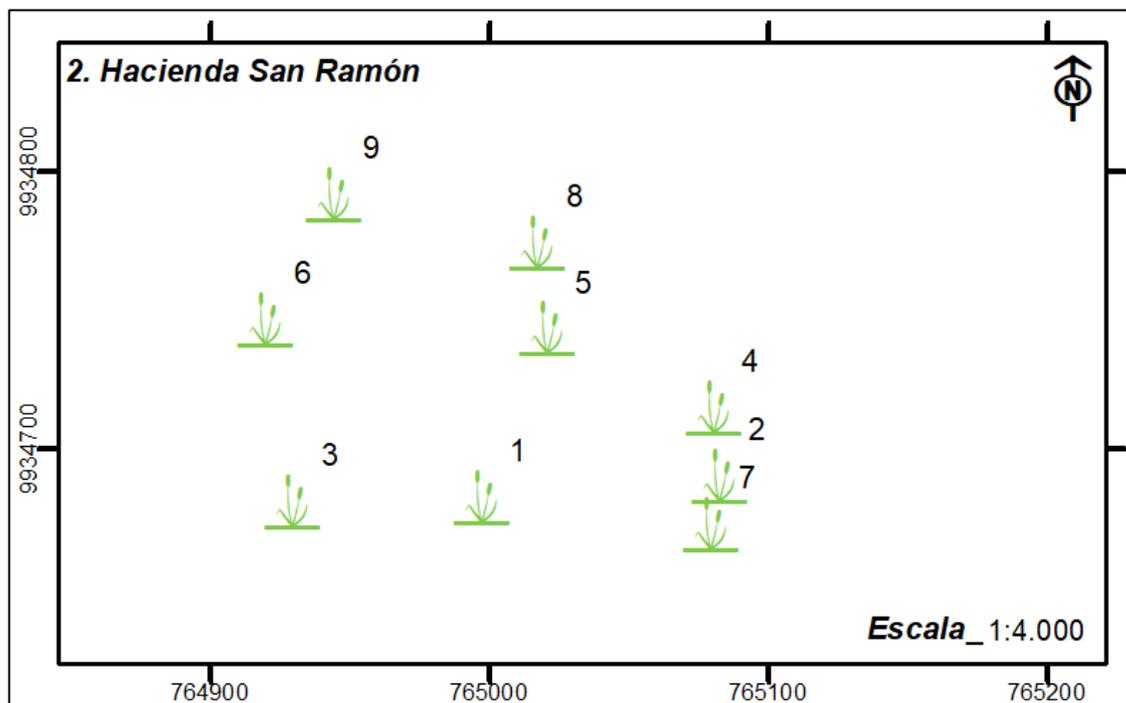


Figura 6. Puntos de muestreo de pasto Hacienda San Ramón.

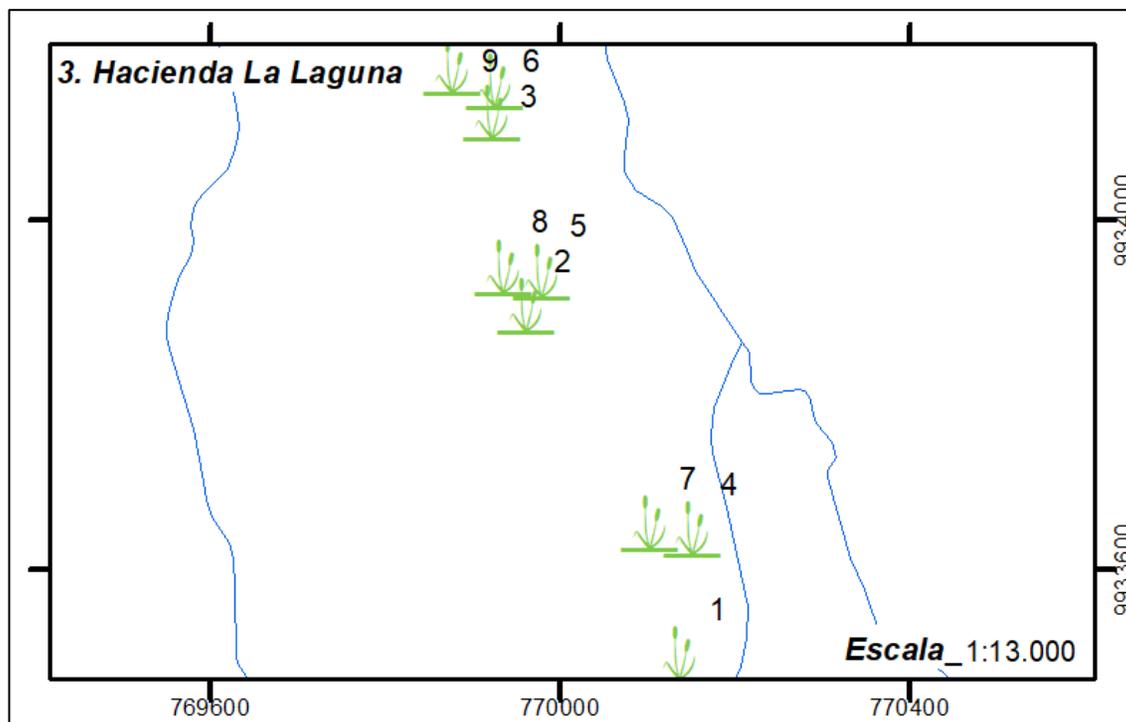


Figura 7. Puntos de muestreo de pasto Hacienda La Laguna.

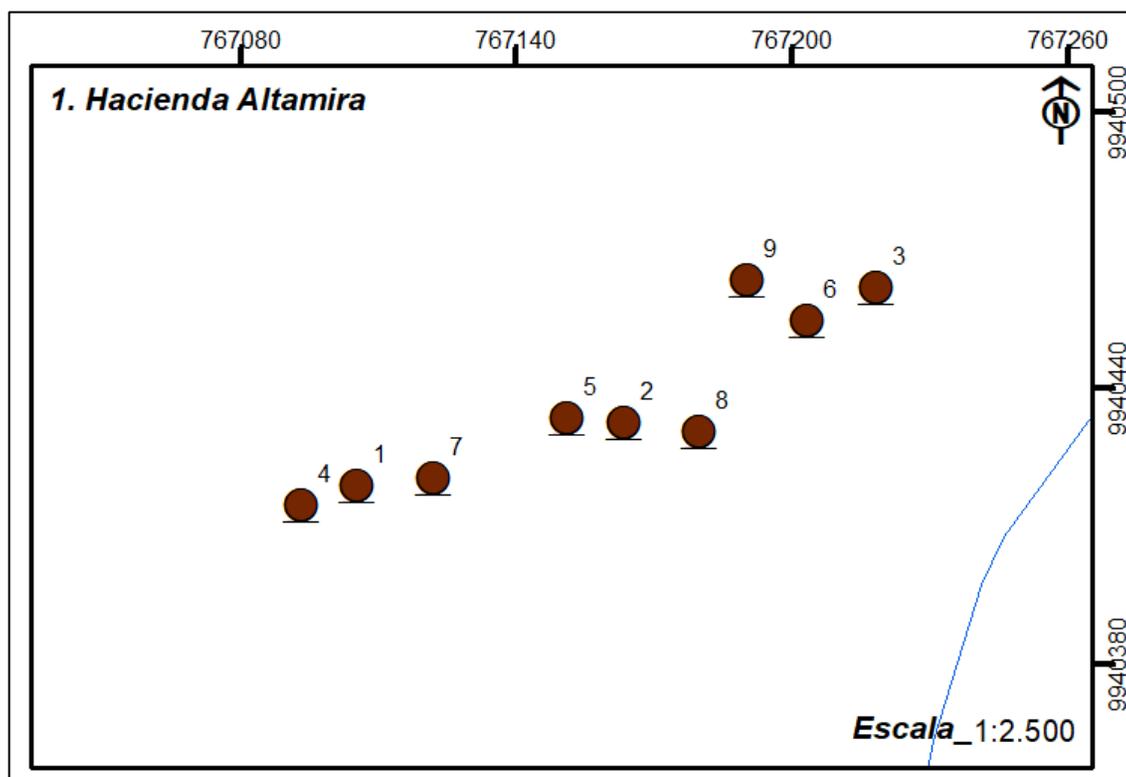


Figura 8. Puntos de Muestreo de papa Hacienda Altamira.

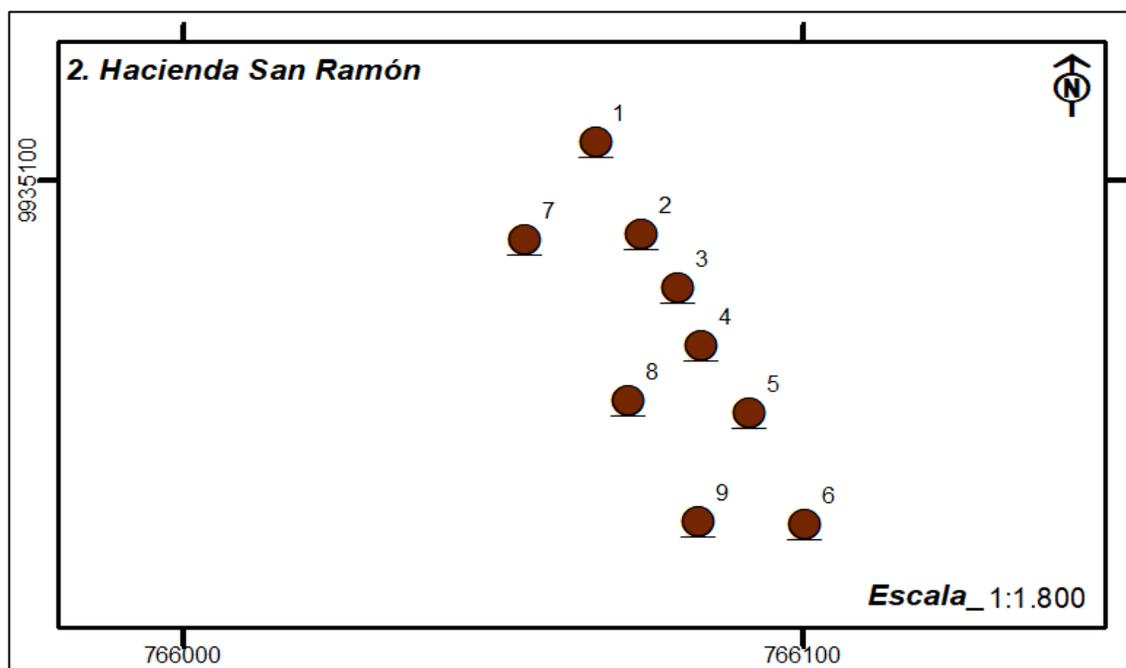


Figura 9. Puntos de Muestreo de papa Hacienda San Ramón.

Los dueños de las haciendas permitieron la ejecución del estudio, ya que por la erupción del volcán Cotopaxi tuvieron pérdidas económicas de cultivos sembrados y cabezas de ganado.

Tabla 11.*Ubicación de los puntos de muestreo para Pasto*

No. Punto	Este	Norte	Tipo muestra	Hacienda	Fecha
1	766937,8536	9939916,214	Pasto	Altamira	17/04/2018
2	766984,5254	9939991,128	Pasto	Altamira	17/04/2018
3	767018,3279	9940064,179	Pasto	Altamira	17/04/2018
4	766930,0354	9939912,415	Pasto	Altamira	16/05/2018
5	766956,0352	9939989,146	Pasto	Altamira	16/05/2018
6	766986,0984	9940049,648	Pasto	Altamira	16/05/2018
7	766922,0276	9939904,344	Pasto	Altamira	12/06/2018
8	766930,7316	9939989,129	Pasto	Altamira	12/06/2018
9	766957,7049	9940048,006	Pasto	Altamira	12/06/2018
1	764997,1273	9934683,167	Pasto	San Ramón	17/04/2018
2	765082,6006	9934690,881	Pasto	San Ramón	17/04/2018
3	764929,2759	9934681,619	Pasto	San Ramón	17/04/2018
4	765080,2864	9934715,408	Pasto	San Ramón	16/05/2018
5	765020,4917	9934743,702	Pasto	San Ramón	16/05/2018
6	764919,7824	9934747,078	Pasto	San Ramón	16/05/2018
7	765079,2554	9934673,35	Pasto	San Ramón	12/06/2018
8	765017,1558	9934774,511	Pasto	San Ramón	12/06/2018
9	764944,3148	9934791,998	Pasto	San Ramón	12/06/2018
1	770137,2118	9933501,471	Pasto	La Laguna	17/04/2018
2	769960,7167	9933900,376	Pasto	La Laguna	17/04/2018
3	769921,3098	9934123,319	Pasto	La Laguna	17/04/2018
4	770150,4937	9933644,801	Pasto	La Laguna	16/05/2018
5	769978,3588	9933940,738	Pasto	La Laguna	16/05/2018
6	769924,2282	9934157,785	Pasto	La Laguna	16/05/2018
7	770103,2062	9933651,526	Pasto	La Laguna	12/06/2018
8	769934,0669	9933945,626	Pasto	La Laguna	12/06/2018
9	769876,8801	9934175,433	Pasto	La Laguna	12/06/2018

Tabla 12.*Ubicación de los puntos de muestreo para Papa.*

No. Punto	Este	Norte	Tipo muestra	Hacienda	Fecha
1	767105,4681	9940418,678	Tubérculo	Altamira	17/04/2018
2	767163,5043	9940432,545	Tubérculo	Altamira	17/04/2018
3	767218,0908	9940461,715	Tubérculo	Altamira	17/04/2018
4	767093,1727	9940414,705	Tubérculo	Altamira	16/05/2018
5	767151,0371	9940433,598	Tubérculo	Altamira	16/05/2018
6	767203,2923	9940454,682	Tubérculo	Altamira	16/05/2018
7	767122,0813	9940420,325	Tubérculo	Altamira	12/06/2018

Continúa =>

8	767179,7921	9940430,548	Tubérculo	Altamira	12/06/2018
9	767190,1842	9940463,622	Tubérculo	Altamira	12/06/2018
1	766066,5721	9935106,43	Tubérculo	San Ramón	17/04/2018
2	766074,0237	9935090,557	Tubérculo	San Ramón	17/04/2018
3	766079,8726	9935081,528	Tubérculo	San Ramón	17/04/2018
4	766083,5929	9935071,456	Tubérculo	San Ramón	16/05/2018
5	766091,3732	9935060,108	Tubérculo	San Ramón	16/05/2018
6	766100,3356	9935041,002	Tubérculo	San Ramón	16/05/2018
7	766055,048	9935089,713	Tubérculo	San Ramón	12/06/2018
8	766071,7836	9935062,164	Tubérculo	San Ramón	12/06/2018
9	766083,1212	9935041,406	Tubérculo	San Ramón	12/06/2018

3.1.3. Métodos de Análisis

Las 45 muestras de pasto y papa fueron sometidas inicialmente al proceso de secado y preservado de muestras según las normativas AOAC 999.11 y el Instructivo ITN/N07, este proceso permitió la determinación del porcentaje de humedad ya que en el secado de la muestra elimina el exceso de agua, así como la eliminación de impurezas para lecturas posteriores. Una vez culminado este primer paso se procedió al pesaje de 1 gramo de muestra y guardado en fundas ziploc previamente etiquetadas, para realizar el transporte hacia la Universidad de Santiago de Compostela, donde se realizaron los análisis posteriores.

Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Edafología de la Universidad de Santiago de Compostela- España, las muestras fueron sometidas a un proceso de digestión ácida que permitió el cambio de estado sólido a líquido por medio del equipo el Digestor marca Perkin Elmer, modelo SPB 50-48 y la Normativa EPA 3050B¹. En la digestión se utilizaron materiales de plástico, equipos analíticos y reactivos como agua oxigenada y agua ultrapura y el ácido ($\text{HNO}_{3\text{CONC}}$), al igual que material de gabinete para etiquetado y recolección de los datos, este proceso utilizó en total 0,5 gramos de muestra de cada uno de los puntos de muestreo, que fueron ubicados directamente a los tubos falcon previamente etiquetados, el ácido $\text{HNO}_{3\text{CONC}}$ utilizados durante

este proceso permite la destrucción de la materia orgánica en los vegetales sin alterar de forma química su composición.

Posteriormente se analizaron las muestras por medio de Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente “ICP-OES”, se utilizó la metodología: según Norma UNE-EN ISO 11885. con el Instrumento marca Perkin Elmer, modelo Optima8300 que permitió la determinación de los metales pesados: As, Cd, Cu y Pb, el equipo maneja límites de detección, ver Tabla 13., los cuales determinan que concentraciones menores a este valor el equipo detectará como negativos correspondientes a bajos o inexistentes y si existe concentraciones superiores al límite el equipo detectará como saturación; mientras que para la determinación de Hg se procedió a realizar por medio de Espectrometría de Absorción Atómica mediante el equipo Advanced Mercury Analyzer “AMA254”, que utilizó muestras en estado sólido.

Tabla 13.

Límites de detección mediante ICP-OES expresado en mg.kg⁻¹

Elemento	Límite de detección	Unidades
Arsénico	0,0500	mg.kg ⁻¹
Cadmio	0,0050	mg.kg ⁻¹
Cobre	0,0500	mg.kg ⁻¹
Plomo	0,0025	mg.kg ⁻¹
Talio	0,0050	mg.kg ⁻¹

Fuente: (PerkinElmer, 2012).

3.2. Análisis Estadístico de Resultados

3.2.1. Pruebas de varianza ANOVA

ANOVA es una prueba paramétrica, que hace ciertas suposiciones acerca de las distribuciones de sus puntos de datos:

- La varianza de cada grupo es similar.

- Cada punto de datos en el mismo grupo es independiente de los otros, muestreados aleatoriamente y sigue la misma distribución de la población subyacente.

La prueba de hipótesis de ANOVA permite una igualdad de k medias con un solo estadístico, mediante el análisis de varianza, para determinación de diferencias significativas entre medias de un determinado factor ante diferentes tipos de tratamiento (Pulido & Salazar, 2008).

Para el desarrollo y análisis de esta investigación se realizaron dos análisis con la prueba estadística ANOVA, estas pruebas determinaron si existe diferencia significativa entre varianzas de las muestras escogidas con el fin de determinar la comparación y correlación de los objetos de estudio.

La primera prueba se desarrolló con el uso del paquete estadístico de Minilab18, con el fin de determinar si existen o no diferencias significativas de las muestras (correspondientes a ceniza “C”, pasto “P” y papa “T”), esta prueba parte del supuesto:

¿Existen diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones medias de los metales Pesados en C, P y T?

Con el fin de determinar una comparación estadística, se plantearon las siguientes hipótesis con las muestras escogidas para el análisis de los metales Arsénico, Cobre y Plomo:

- Arsénico en ceniza, pasto y papa:

Ecuación 1. Hipótesis para prueba ANOVA de Arsénico en ceniza, pasto y papa.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

$$H_A: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3$$

- Cobre en ceniza, pasto y papa:

Ecuación 2. Hipótesis para prueba ANOVA de Cobre en ceniza, pasto y papa.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

$$H_A: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3$$

- Plomo en ceniza, pasto y papa:

Ecuación 3. Hipótesis para prueba ANOVA de Plomo en ceniza, pasto y papa.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

$$H_A: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3$$

La segunda prueba fue realizada con Minitilab18 igual que la prueba anterior, con las muestras escogidas (correspondientes al pasto “P”, suelo superficial “SP”, suelo medio “SM” y suelo profundo “SP”). Las pruebas de hipótesis parten del supuesto: ¿Existen diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones medias de los metales Pesados en P, SS, SM y SP?, con lo cual se plantearon las siguientes hipótesis para los metales Cobre y Mercurio:

- Cobre en Pasto:

Ecuación 4. Hipótesis para prueba ANOVA de Cobre en Pasto

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$$

$$H_A: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \mu_4$$

- Mercurio en Pasto:

Ecuación 5. Hipótesis para prueba ANOVA de Mercurio en Pasto.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$$

$$H_A: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \mu_4$$

3.2.2. Correlación

El grado de asociación entre dos o más variables se denomina Correlación, determinado a través de un análisis correlativo, el estimador más utilizado para evaluar esta relación es el Coeficiente de Correlación de Pearson (r), que permite conocer el grado de asociación en muestras pequeñas (< 30), e identificar la dependencia e independencia entre variables aleatorias (Ortega, Pendás, Tuya, Pérez, & Cánovas, 2009).

Ecuación 6. Correlación de Pearson.

$$r = \frac{6 * \sum d_i^2}{n * (n^2 - 1)}$$

Siendo:

n = la cantidad de sujetos de estudio

x_i =el rango de sujetos i con respecto a una variable

y_i =el rango de sujetos i con respecto a una segunda variable

$d_i = x_i - y_i$, diferencia entre los rangos de las variables X e Y.

Entre los rangos e interpretación de resultados se recopiló las escalas más utilizadas determinadas por varios autores, ver Figura 10.

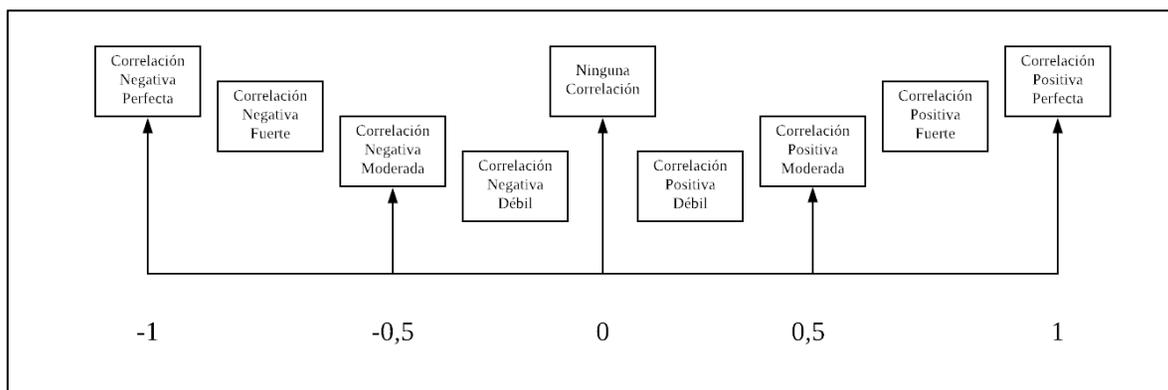


Figura 10. Correlación y regresión Lineal.

Fuente: (Ramírez, 2017), (Hernández & R., 1998)

Se realizó pruebas de hipótesis para los metales Cobre y Mercurio para el análisis de correlación, la herramienta utilizada también fue Minilab18.

- Cobre en Pasto:

Ecuación 7. Hipótesis para prueba Correlación de Pearson de Cobre en Pasto

$$H_0: \rho = 0$$

$$H_A: \rho \neq 0$$

- Mercurio en Pasto

Ecuación 8. Hipótesis para prueba Correlación de Pearson de Mercurio en Pasto

$$H_0: \rho = 0$$

$$H_A: \rho \neq 0$$

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis de concentraciones de metales pesados

Los resultados de concentraciones de los metales Arsénico, Cadmio, Cobre, Plomo, Mercurio y Talio, se muestran en la Tabla 14 y Tabla 15. La ausencia de Cadmio en las muestras de pasto y de Talio en pasto y papa, puede deberse a que estos metales fueran absorbidos por las especies vegetales existentes en el lugar, o por escorrentía del suelo se hayan filtrado a mayor profundidad.

Tabla 14.

Concentración en mg.kg⁻¹ de metales pesados en Papa

HACIENDA	MUESTRA	As	Cd	Cu	Pb	Hg	Tl
ALTAMIRA	THA1A	0,8490	0,0499	12,7347	0,2996	0,02529	<0,005
	THA2A	0,8970	0,0997	12,3580	0,1495	0,02772	<0,005
	THA3A	0,9479	0,1996	13,9194	0,2495	0,04049	<0,005
	THA1M	1,1983	0,0999	13,1316	<0,005	0,02593	<0,005
	THA2M	0,9496	0,1000	11,0456	0,0500	0,02521	<0,005
	THA3M	0,6492	0,0999	12,7847	<0,005	0,3804	<0,005
	THA1J	0,6969	0,0498	10,3047	0,1493	0,01242	<0,005
	THA2J	0,7487	0,0998	14,8732	0,1497	0,01357	<0,005
	THA3J	0,8995	0,0500	10,2439	0,0999	0,011	<0,005
SAN RAMÓN	THRA1	0,8478	0,5486	9,3258	<0,005	0,04375	<0,005
	THR2A	0,5439	0,6922	9,2959	<0,005	0,05631	<0,005
	THR3A	0,7490	0,6491	8,0387	0,0999	0,0315	<0,005
	THR1M	0,7982	0,8980	8,8805	0,1996	0,01553	<0,005
	THR2M	0,8419	0,5943	9,5582	<0,005	0,01556	<0,005
	THR3M	0,6496	0,5996	9,0945	0,0000	0,01582	<0,005
	THR1J	1,0492	0,2998	8,1934	0,0500	0,01161	<0,005
	THR2J	0,6441	0,2477	6,9362	<0,005	0,0087	<0,005
	THR3J	0,4996	0,4496	8,7930	0,2498	0,00914	<0,005

Tabla 15.
Concentración en mg.kg⁻¹ de metales pesados en Pasto

HACIENDA	MUESTRA	As	Cd	Cu	Pb	Hg	Tl
LA LAGUNA	PHL1A	0,4984	<0,005	4,5355	0,4486	0,02203	<0,005
	PHL2A	0,4452	<0,005	7,3704	0,4452	0,0084	<0,005
	PHL3A	0,5889	<0,005	8,9812	0,7852	0,01032	<0,005
	PHL1M	0,2465	<0,005	4,7328	0,3944	0,01738	<0,005
	PHL2M	0,4960	<0,005	11,5575	0,2480	0,0257	<0,005
	PHL3M	0,5938	<0,005	8,3630	0,3464	0,03263	<0,005
	PHL1J	0,1983	<0,005	5,4025	0,5452	0,01003	<0,005
	PHL2J	0,4925	<0,005	6,2549	0,3448	0,00882	<0,005
	PHL3J	1,1366	<0,005	24,6096	1,0378	0,0117	<0,005
ALTAMIRA	PHA1A	0,4953	<0,005	9,6097	0,4458	0,01026	<0,005
	PHA2A	0,5489	<0,005	9,9301	0,2994	0,00983	<0,005
	PHA3A	0,3942	<0,005	10,4454	0,2464	0,00949	<0,005
	PHA1M	0,5438	<0,005	10,3322	0,3461	0,01049	<0,005
	PHA2M	0,3472	<0,005	13,1918	0,3472	0,01097	<0,005
	PHA3M	0,5474	<0,005	15,0279	0,4976	0,01593	<0,005
	PHA1J	0,3476	<0,005	3,9225	0,4965	0,01084	<0,005
	PHA2J	0,7924	<0,005	6,7353	0,5982	0,01167	<0,005
	PHA3J	0,2995	<0,005	6,4397	0,3494	0,00996	<0,005
SAN RAMÓN	PHR1A	0,5941	<0,005	10,7921	0,2970	0,00933	<0,005
	PHR2A	0,4645	<0,005	8,5726	0,2111	0,1124	<0,005
	PHR3A	0,6226	<0,005	8,0460	0,0958	0,0138	<0,005
	PHR1M	0,5971	<0,005	8,3101	0,1990	0,00719	<0,005
	PHR2M	0,3464	<0,005	11,5796	0,5443	0,00846	<0,005
	PHR3M	0,3475	<0,005	10,7724	0,1986	0,013	<0,005
	PHR1J	0,5951	<0,005	9,0756	0,3472	0,00828	<0,005
	PHR2J	0,3481	<0,005	6,5646	0,1989	0,00943	<0,005
	PHR3J	0,5923	<0,005	8,7858	0,4442	0,00821	<0,005

4.2. Comparación de concentraciones con Normativa vigente

Para la comparación de las concentraciones de los metales pesados se utilizaron los límites expresados en Normativas Nacionales e Internacionales, los cuales fueron graficados de forma

anexa con los valores obtenidos por cada hacienda para establecer un análisis de cumplimiento o incumplimiento de la Norma; el Cadmio presentó concentraciones bajas en pasto, por lo cual se puede decir que sus niveles de concentración son aptos para consumo; de igual forma, para el Talio, todas las concentraciones presentaron valores bajos idóneos para consumo.

4.2.1. Arsénico

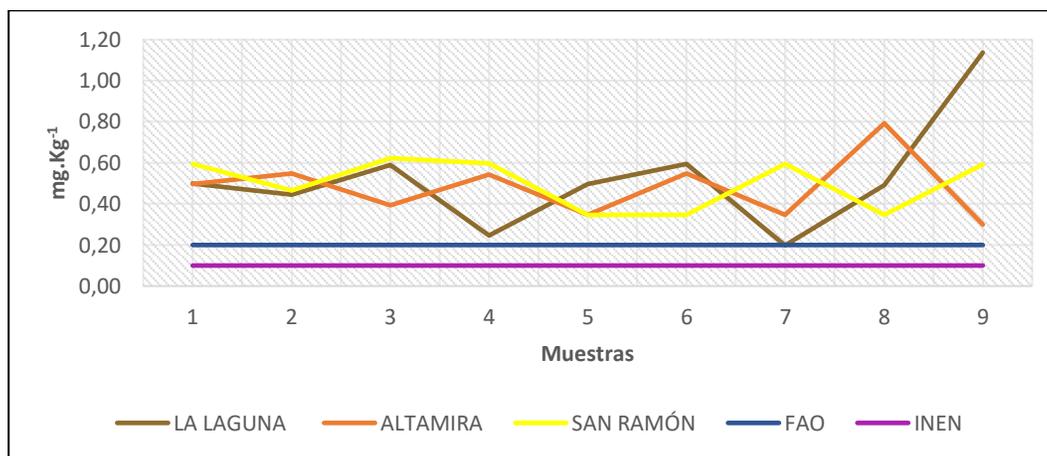


Figura 11. Concentración de Arsénico en Pasto.

La Figura 11, muestra las concentraciones de Arsénico en Pasto de todas las Haciendas, se puede observar que todas las muestras analizadas sobrepasan la Normativa vigente para FAO e INEN destinadas para consumo donde el límite es de $< 0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$.

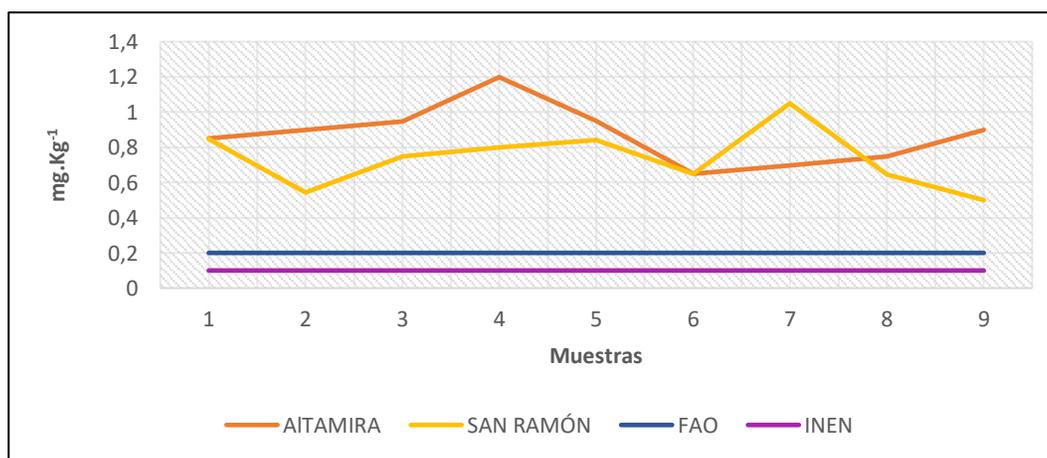


Figura 12. Concentración de Arsénico en Papa.

La Figura 12, muestra las concentraciones de Arsénico en Papa de las Haciendas Altamira y San Ramón, todas las muestras analizadas sobrepasan la Normativa establecida por la FAO e INEN donde el límite máximo permisible para consumo es $< 0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$.

4.2.2. Cadmio

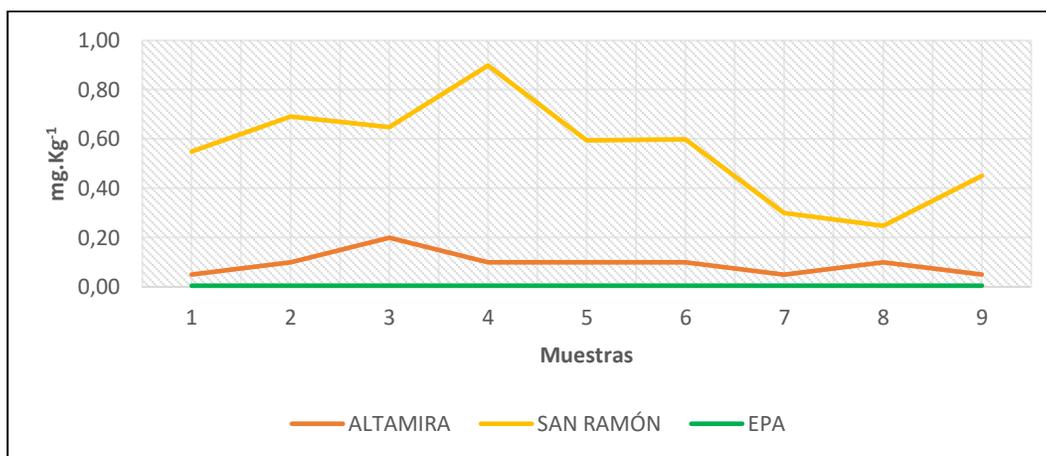


Figura 13. Concentración de Cadmio en Papa.

La Figura 13, muestra las concentraciones de Cadmio en papa de las Haciendas Altamira y San Ramón, para este metal todas las muestras están sobre la Normativa EPA, cuyo valor permisible es $< 0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$.

4.2.3. Cobre

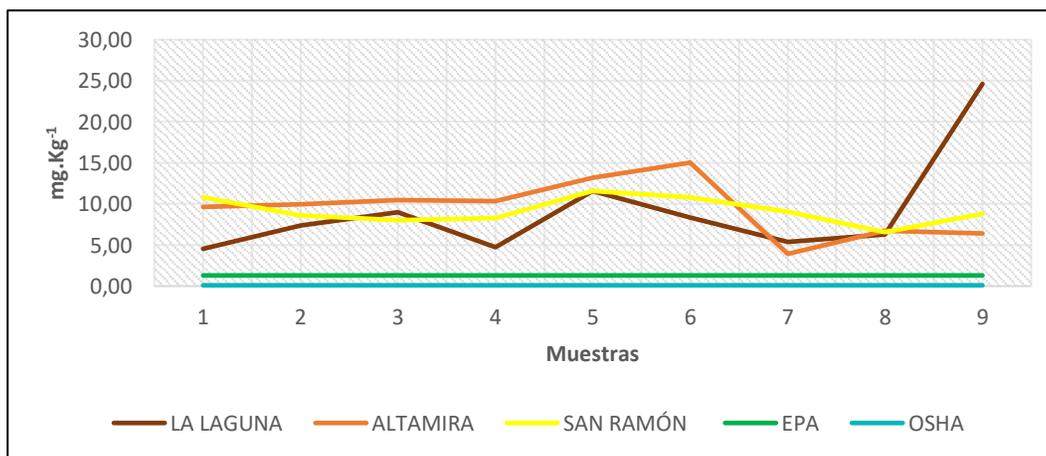


Figura 14. Concentración de Cobre en Pasto.

La Figura 14, muestra las concentraciones de Cobre en Pasto de todas las Haciendas, para este metal todas las muestras están sobre la Normativa EPA y OSHA, donde el límite permisible y apto para consumo es $<1,3$ para EPA y $<0,1$ OSHA mg.kg^{-1} .

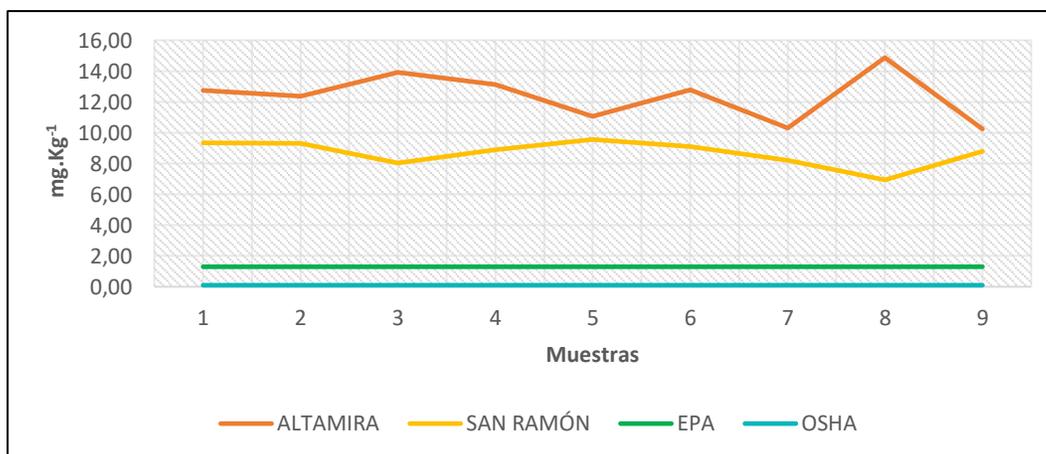


Figura 15. Concentración de Cobre en Papa.

La Figura 15, muestra las concentraciones de Cobre en papa las Haciendas Altamira y San Ramón, las mismas están sobre la Normativa EPA y OSHA, donde el límite permisible y apto para consumo es $<1,3$ para EPA y $<0,1$ OSHA mg.kg^{-1} .

4.2.4. Mercurio

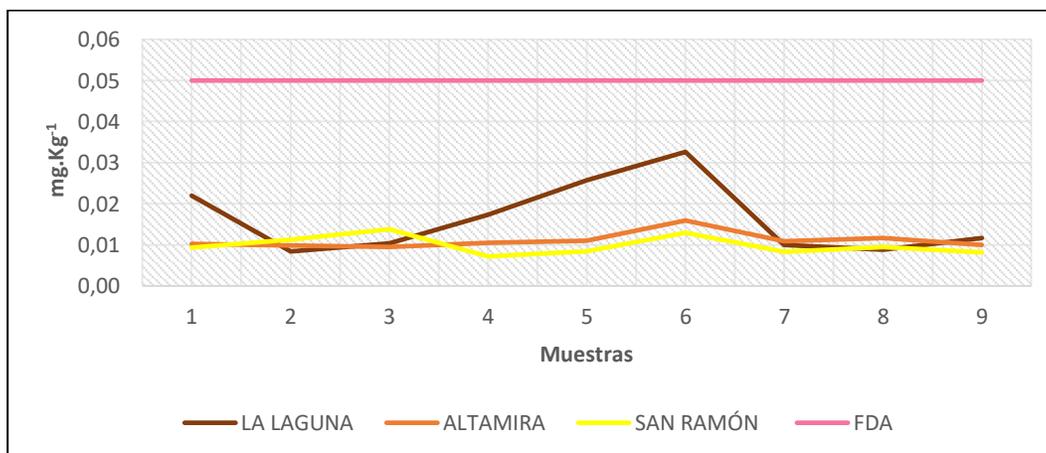


Figura 16. Concentración de Mercurio en Pasto.

La Figura 16, muestra las concentraciones de Mercurio en pasto de todas las Haciendas, para este metal todas las muestras están bajo la Normativa FDA que especifica un límite máximo para consumo de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$.

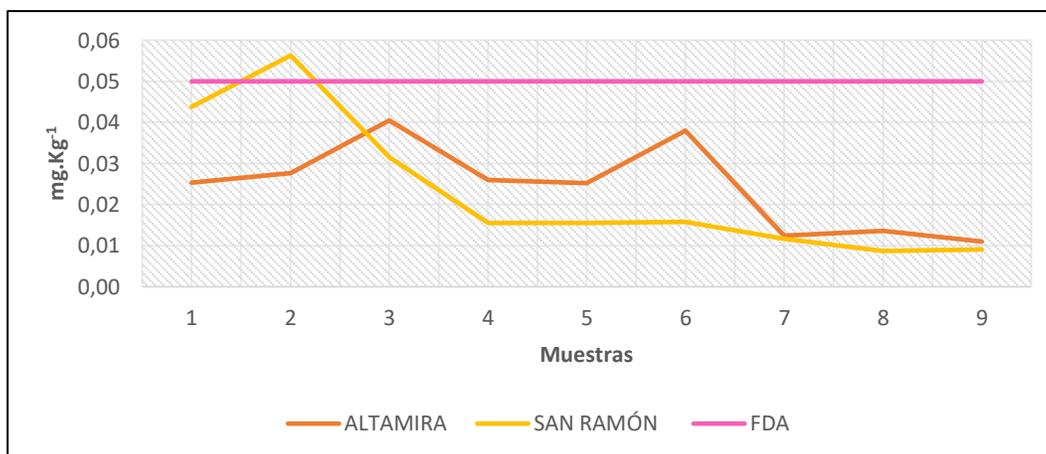


Figura 17. Concentración de Mercurio en Papa.

La Figura 17, muestra las concentraciones de Mercurio en Papa de las Haciendas Altamira y San Ramón, para este metal todas las muestras, exceptuando la muestra del punto 2 en la Hacienda San Ramón, están bajo la Normativa FDA que especifica un límite máximo para consumo de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$.

4.2.5. Plomo

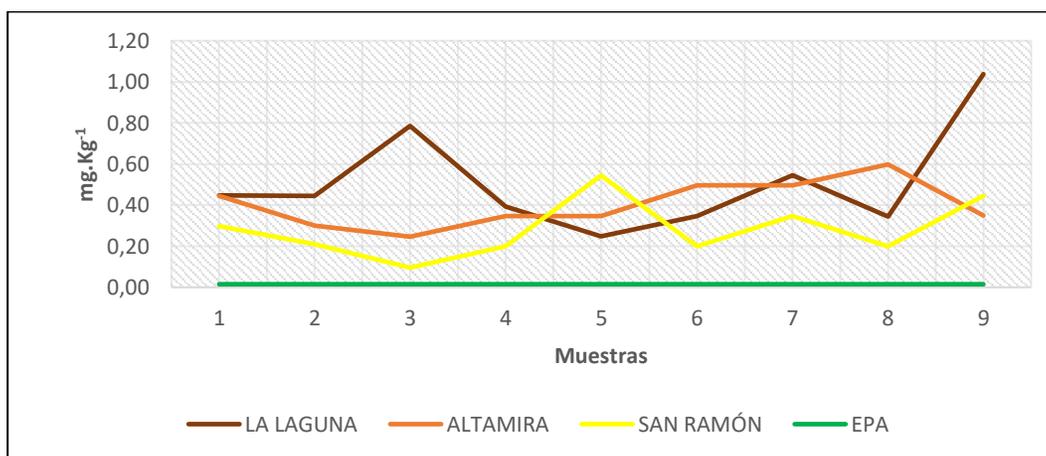


Figura 18. Concentración de Plomo en Pasto.

La Figura 18, muestra las concentraciones en Pasto de todas las Haciendas, para este metal todas las muestras están sobre la Normativa EPA que especifica un límite máximo para consumo de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$.

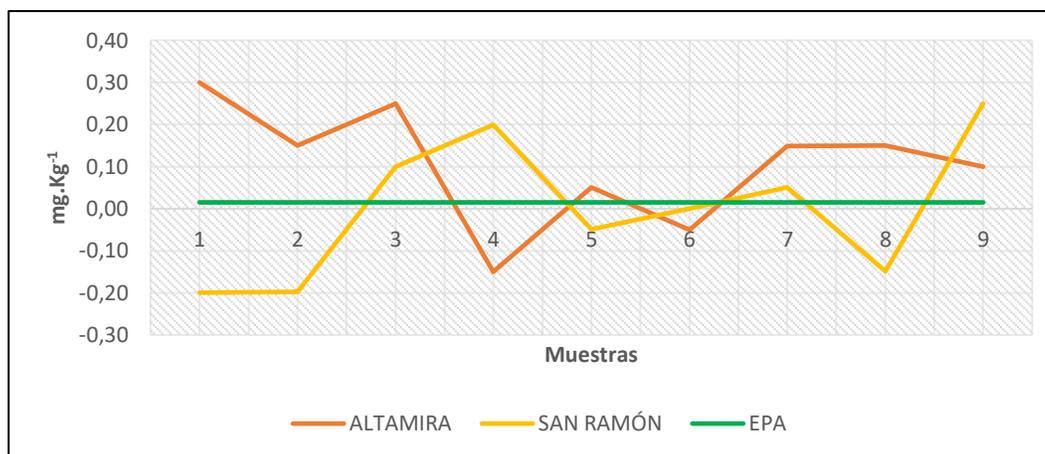


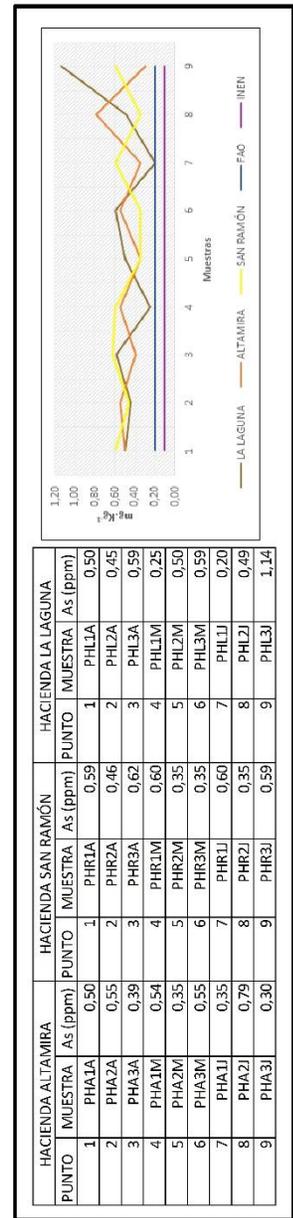
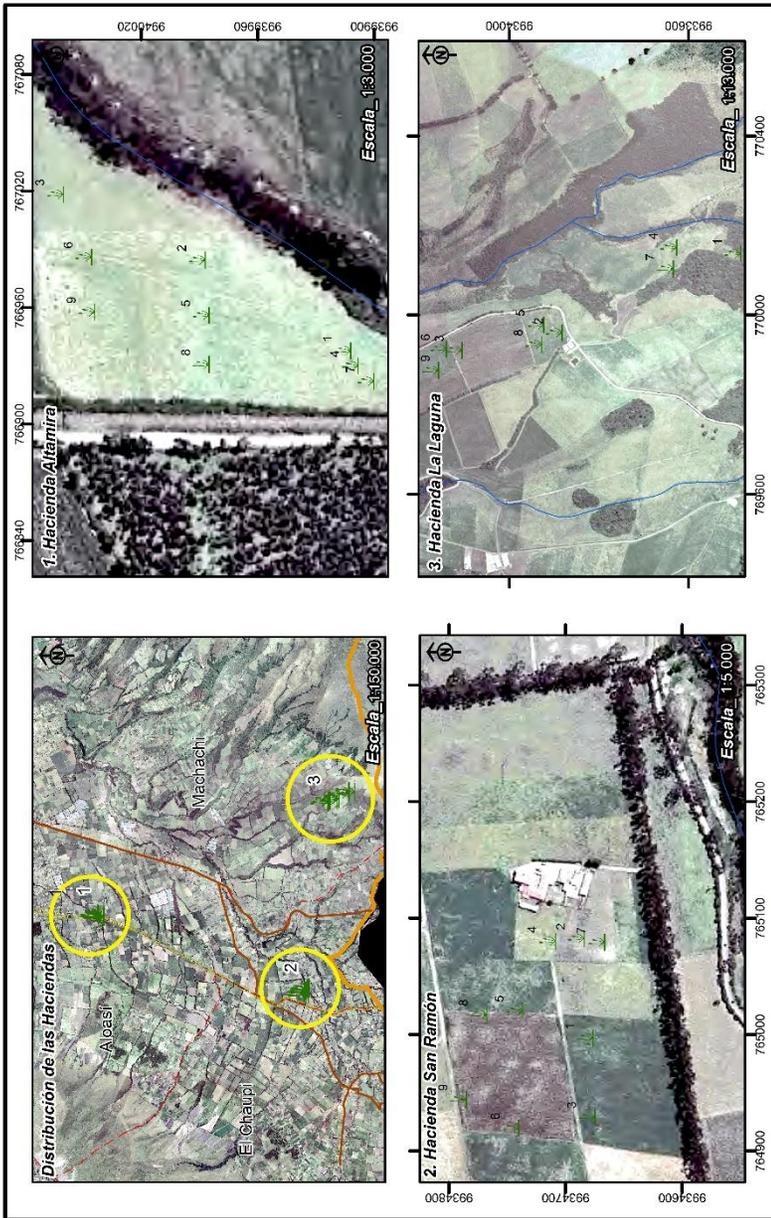
Figura 19. Concentración de Plomo en Papa.

La Figura 19, muestra las concentraciones en Papa de las Haciendas Altamira y San Ramón, para este metal solo 2 muestras de la Hacienda Altamira están en el límite permisible mientras que 4 puntos de muestreo de la Hacienda San Ramón se mantienen dentro de la Normativa EPA que especifica un límite máximo para consumo de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$.

4.3. Mapas de concentración de los metales analizados

A continuación, se presentan los mapas de concentración de los metales analizados en esta investigación, para el metal Cobre y Talio en pasto, los valores estuvieron bajo el límite de determinación del equipo al igual que de Talio en papa; por lo cual se realizó en total 9 mapas concentración correspondientes 4 mapas de pasto y 5 mapas de papa.

CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO (As) EN PASTO



HACIENDA ALTAMIRA		HACIENDA SAN RAMÓN		HACIENDA LA LAGUNA	
PUNTO	MUESTRA / As (ppm)	PUNTO	MUESTRA / As (ppm)	PUNTO	MUESTRA / As (ppm)
1	PHA3A 0.50	1	PHR1A 0.59	1	PHL1A 0.50
2	PHA2A 0.55	2	PHR2A 0.46	2	PHL2A 0.45
3	PHA3A 0.39	3	PHR3A 0.62	3	PHL3A 0.59
4	PHA1M 0.54	4	PHR1M 0.60	4	PHL1M 0.25
5	PHA2M 0.35	5	PHR2M 0.35	5	PHL2M 0.50
6	PHA3M 0.55	6	PHR3M 0.35	6	PHL3M 0.59
7	PHA1J 0.35	7	PHR1J 0.60	7	PHL1J 0.20
8	PHA2J 0.79	8	PHR2J 0.35	8	PHL2J 0.49
9	PHA3J 0.30	9	PHR3J 0.59	9	PHL3J 1.14

Proyecto: Determinación de metales pesados procedentes del proceso eruptivo del volcán Cotopaxi en pasto (Cynodon Dactylon) y en cultivos de papa (Solanum Tuberosum) de la zona ganadera de Machachi

Mapa de ubicación de la zona de estudio

Leyenda

- Límite cantonal
- Límite parroquial
- Línea de tren
- Vías Principales
- Río

Simbología

- ▲ Punto de muestreo en cada hacienda

Especificaciones técnicas: Sistema de referencia: UTM 17 S
Fuente de información: Muestreo de puntos en: Abril, Mayo y Junio 2018

Departamento de Ciencias de la Tierra y la Construcción

Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente

Escala de impresión: En cada mapa

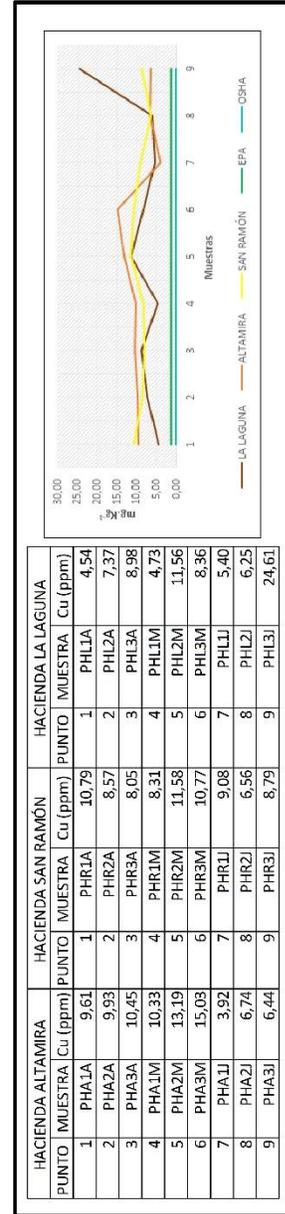
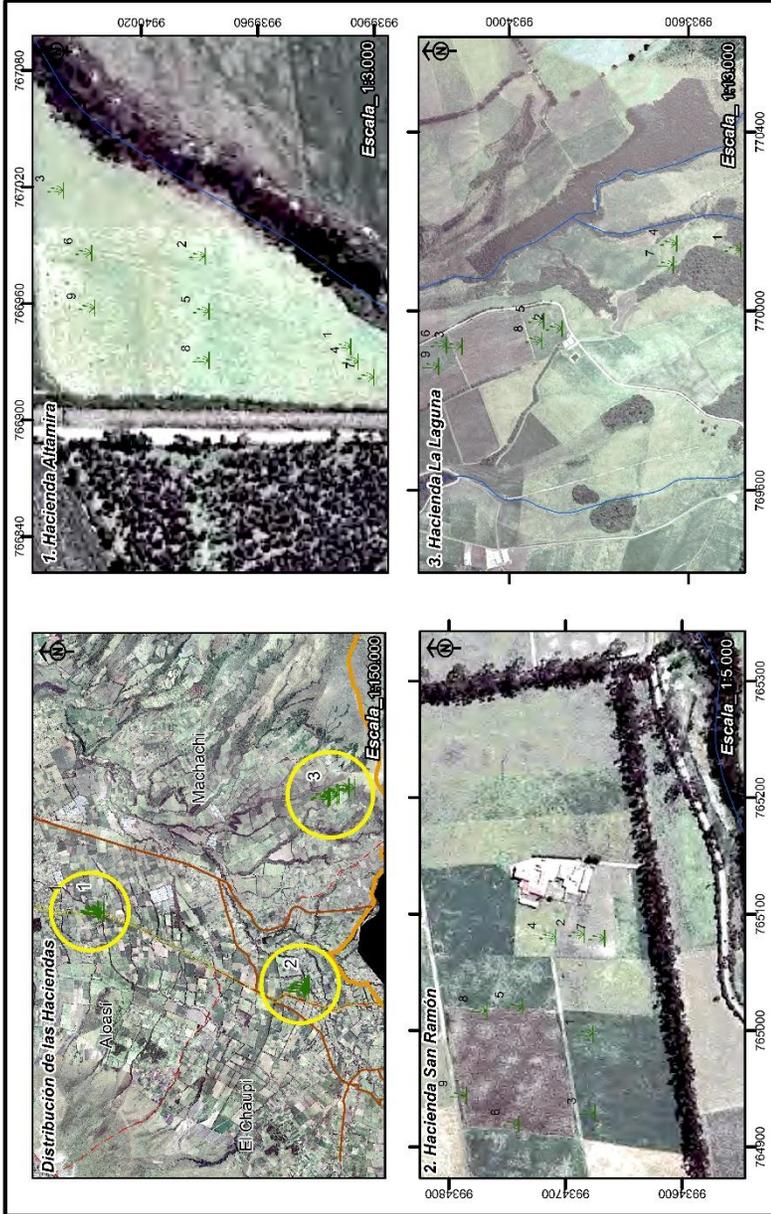
Fecha: Enero, 2019

Mapa No.: 1

Director de Proyecto: Ing. Diano Bolaños PHD,

Autora de Proyecto: Raquel Castillo J.

CONCENTRACIÓN DE COBRE (Cu) EN PASTO



HACIENDA ALTAMIRA		HACIENDA SAN RAMÓN			HACIENDA LA LAGUNA			
PUNTO	INMUESTRA	Cu (ppm)	PUNTO	INMUESTRA	Cu (ppm)	PUNTO	INMUESTRA	Cu (ppm)
1	PHA1A	9.61	1	PHR1A	10.79	1	PHL1A	4.54
2	PHA2A	9.93	2	PHR2A	8.57	2	PHL2A	7.37
3	PHA3A	10.45	3	PHR3A	8.05	3	PHL3A	8.98
4	PHA1M	10.33	4	PHR1M	8.31	4	PHL1M	4.73
5	PHA2M	13.19	5	PHR2M	11.58	5	PHL2M	11.56
6	PHA3M	15.03	6	PHR3M	10.77	6	PHL3M	8.36
7	PHA1J	3.92	7	PHR1J	9.08	7	PHL1J	5.40
8	PHA2J	6.74	8	PHR2J	6.56	8	PHL2J	6.25
9	PHA3J	6.44	9	PHR3J	8.79	9	PHL3J	24.61

Proyecto: Determinación de metales pesados procedentes del proceso eruptivo del volcán Cotopaxi en pasto (*Cynodon Dactylon*) y en cultivos de papa (*Solanum Tuberosum*) de la zona ganadera de Machachi

Mapa de ubicación de la zona de estudio

Legenda

- Limite cantonal
- Limite parroquial
- Linea de tren
- Vias Principales
- Río

Simbología

- Punto de muestreo en cada hacienda

Especificaciones técnicas: Sistema de referencia: UTM 17 S
Fuente de información: Muestreo de puntos en: Abril, Mayo y Junio 2018

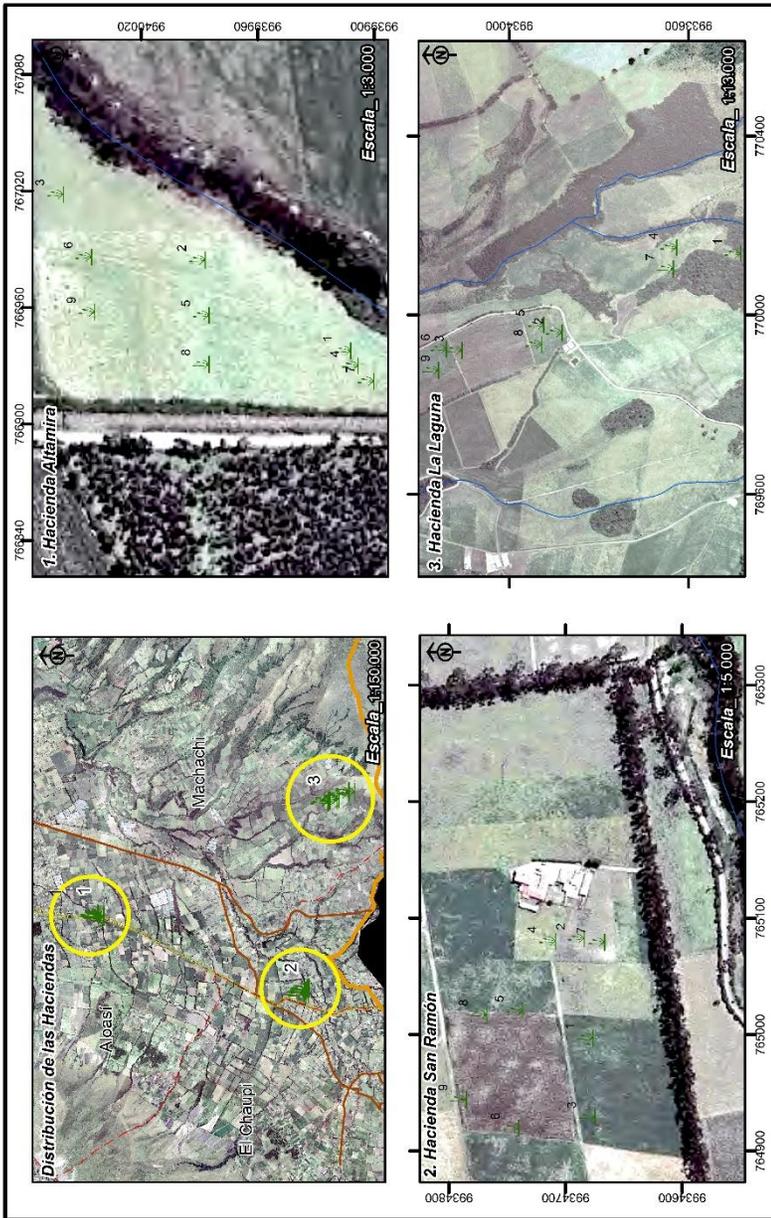
Departamento de Ciencias de la Tierra y la Construcción

Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente

Escales de impresión: En cada mapa **Facha:** Enero, 2019 **Mapa No.:** 2

Director de Proyecto: Ing. Dario Bolaños PHD, Raquel Castillo J.

CONCENTRACIÓN DE MERCURIO (Hg) EN PASTO



Proyecto: Determinación de metales pesados procedentes del proceso eruptivo del volcán Cotopaxi en pasto (*Cynodon Dactylon*) y en cultivos de papa (*Solanum Tuberosum*) de la zona ganadera de Machachi

Mapa de ubicación de la zona de estudio

Leyenda

- Límite cantonal
- Límite parroquial
- Línea de tren
- Vías Principales
- Río

Simbología

- Punto de muestreo en cada hacienda

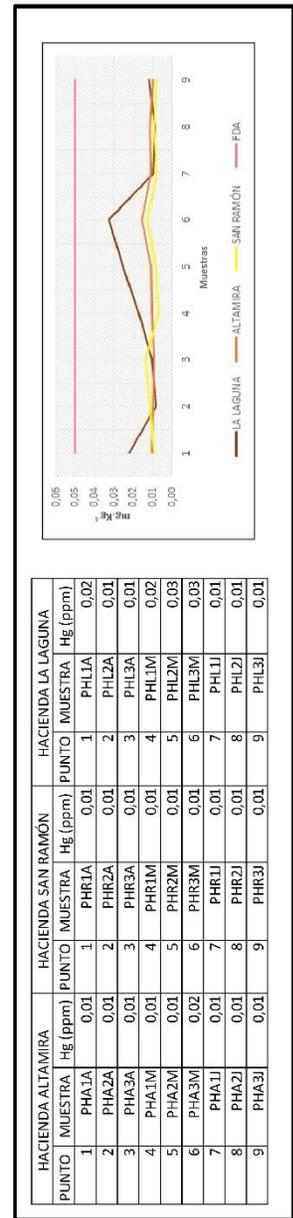
Especificaciones técnicas:
 Sistema de referencia: UTM 17 S
Fuente de información:
 Muestreo de puntos en: Abril, Mayo y Junio 2018

Departamento de Ciencias de la Tierra y la Construcción

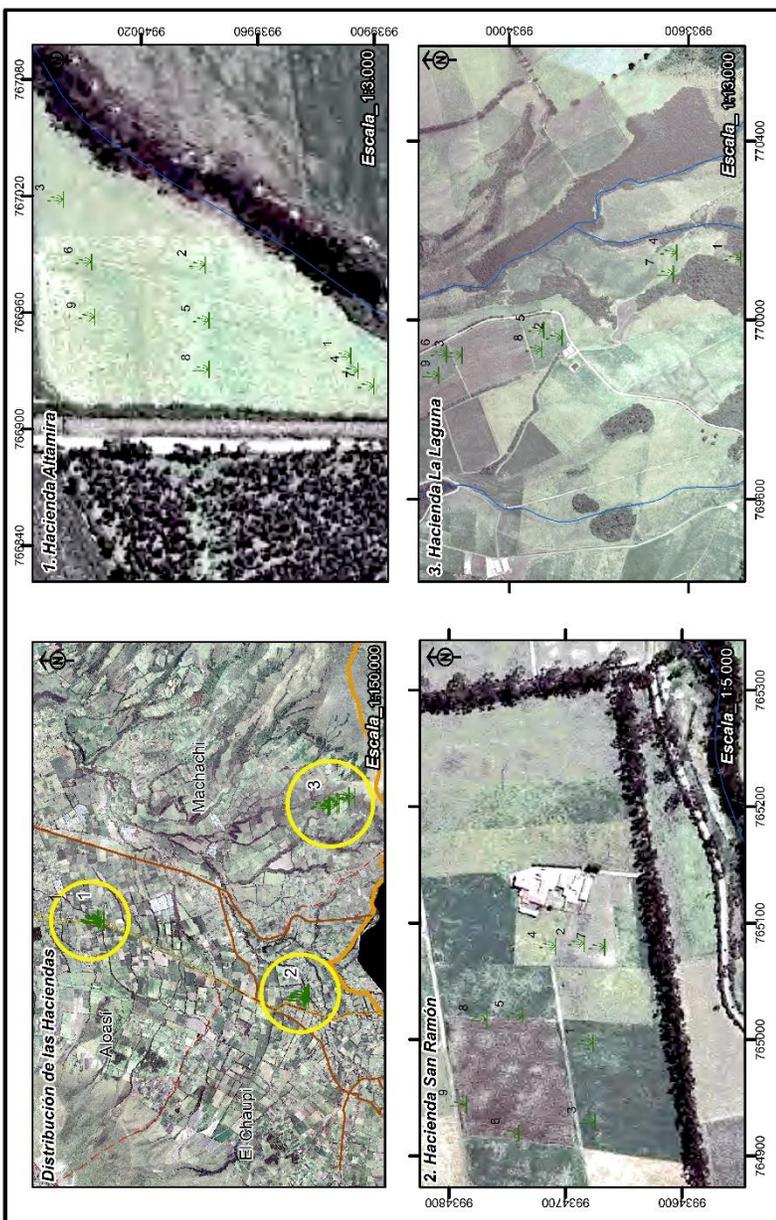
Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente

Escala de impresión: En cada hoja: Enero, 2019 **Mapa No.:** 3

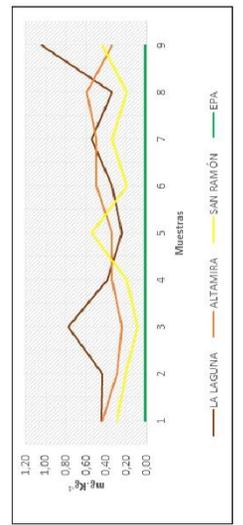
Director de Proyecto: Ing. Diano Bolaños PHD, Raquel Castillo J.



CONCENTRACIÓN DE PLOMO (Pb) EN PASTO



HACIENDA ALTAMIRA		HACIENDA SAN RAMÓN			HACIENDA LA LAGUNA			
PUNTO	MUESTRA	Pb (ppm)	PUNTO	MUESTRA	Pb (ppm)	PUNTO	MUESTRA	Pb (ppm)
1	PHA1A	0.45	1	PHR1A	0.30	1	PHL1A	0.45
2	PHA2A	0.30	2	PHR2A	0.21	2	PHL2A	0.45
3	PHA3A	0.25	3	PHR3A	0.10	3	PHL3A	0.79
4	PHA1M	0.35	4	PHR1M	0.20	4	PHL1M	0.39
5	PHA2M	0.35	5	PHR2M	0.54	5	PHL2M	0.25
6	PHA3M	0.50	6	PHR3M	0.20	6	PHL3M	0.35
7	PHA1J	0.50	7	PHR1J	0.35	7	PHL1J	0.55
8	PHA2J	0.60	8	PHR2J	0.20	8	PHL2J	0.34
9	PHA3J	0.35	9	PHR3J	0.44	9	PHL3J	1.04



Proyecto: Determinación de metales pesados procedentes del proceso eruptivo del volcán Cotopaxi en pasto (*Cynodon Dactylon*) y en cultivos de papa (*Solanum Tuberosum*) de la zona ganadera de Machachi

Mapa de ubicación de la zona de estudio

Legenda

- Limite cantonal
- Limite parroquial
- Linea de tren
- Vias Principales
- Río

Simbología

- Punto de muestreo en cada hacienda

Especificaciones técnicas: Sistema de referencia: UTM 17 S
Fuente de información: Muestreo de puntos en: Abril, Mayo y Junio 2018

Departamento de Ciencias de la Tierra y la Construcción

Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente

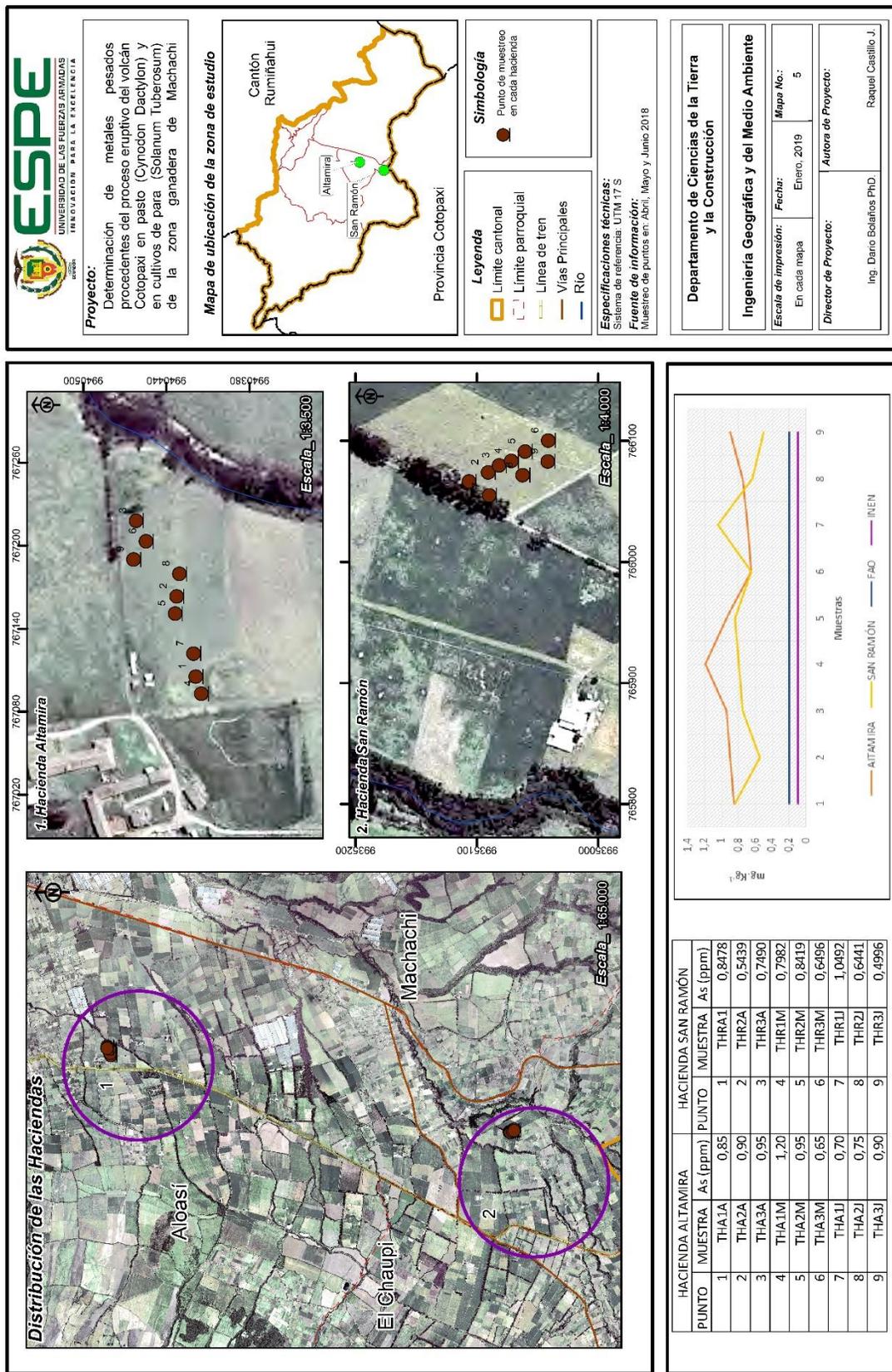
Escala de impresión: En cada mapa: Enero, 2019

Mapa No.: 4

Director de Proyecto: Ing. Diano Bolaños PHD.

Autora de Proyecto: Raquel Castillo J.

CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO (As) EN PAPA



CONCENTRACIÓN DE CADMIO (Cd) EN PAPA

Distribución de las Haciendas

Alcañi, El Chaupi, Machachi, Hacienda Altamira, Hacienda San Ramón

Escala: 1:65,000

1. Hacienda Altamira

Escala: 1:3,500

2. Hacienda San Ramón

Escala: 1:4,000

HACIENDA ALTAMIRA		HACIENDA SAN RAMÓN	
PUNTO	MUESTRA Cd (ppm)	PUNTO	MUESTRA Cd (ppm)
1	THA1A 0,05	0,55	THRA1 1
2	THA2A 0,10	0,69	THRA2 2
3	THA3A 0,20	0,65	THRA3 3
4	THA1M 0,10	0,90	THR1M 4
5	THA2M 0,10	0,59	THR2M 5
6	THA3M 0,10	0,60	THR3M 6
7	THA1J 0,05	0,30	THR1J 7
8	THA2J 0,10	0,25	THR2J 8
9	THA3J 0,05	0,45	THR3J 9

ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

Proyecto: Determinación de metales pesados procedentes del proceso eruptivo del volcán Cotopaxi en pasto (Cynodon Dactylon) y en cultivos de papa (Solanum Tuberosum) de la zona ganadera de Machachi

Mapa de ubicación de la zona de estudio

Cantón Rumiñahui, Provincia Cotacachi

Leyenda

- Límite cantonal
- Límite parroquial
- Línea de tren
- Vías Principales
- Río

Simbología

- Punto de muestreo en cada hacienda

Especificaciones técnicas: Sistema de referencia: UTM 17 S
Fuente de información: Muestreo de puntos en: Abril, Mayo y Junio 2018

Departamento de Ciencias de la Tierra y la Construcción

Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente

Escala de impresión: En cada hoja

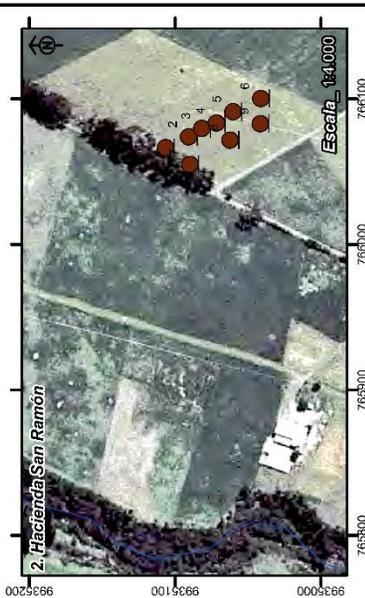
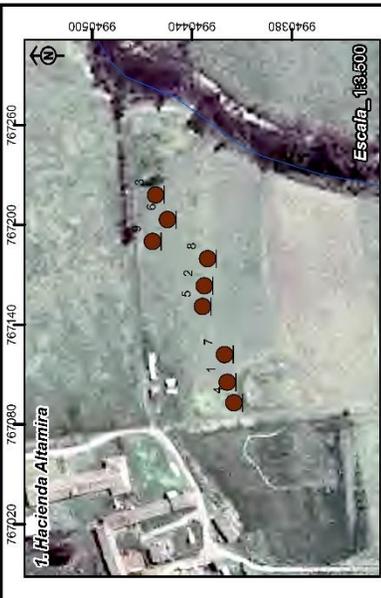
Fecha: Enero, 2019

Mapa No.: 6

Director de Proyecto: Ing. Diano Bolaños PHD.

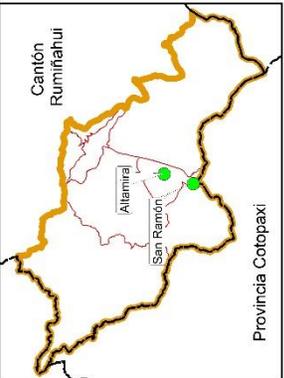
Autora de Proyecto: Raquel Castillo J.

CONCENTRACIÓN DE COBRE (Cu) EN PAPA



Proyecto: Determinación de metales pesados procedentes del proceso eruptivo del volcán Cotopaxi en pasto (Cynodon Dactylon) y en cultivos de papa (Solanum Tuberosum) de la zona ganadera de Machachi

Mapa de ubicación de la zona de estudio



Leyenda

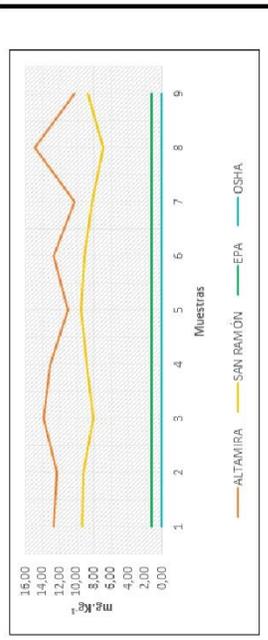
- Limite cantonal
- Limite parroquial
- Línea de tren
- Vías Principales
- Río

Simbología

- Punto de muestreo en cada hacienda

Especificaciones técnicas: Sistema de referencia: UTM 17 S
Fuente de información: Muestreo de puntos en: Abril, Mayo y Junio 2018

Departamento de Ciencias de la Tierra y la Construcción	
Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente	
Escala de impresión: En cada mapa	Fecha: Enero, 2019
Mapa No.: 7	
Director de Proyecto: Ing. Diano Bolaños PHD, Raquel Castillo J.	



HACIENDA ALTAMIRA		HACIENDA SAN RAMÓN	
PUNTO	MUESTRA Cu (ppm)	PUNTO	MUESTRA Cu (ppm)
1	THA1A 12,73	1	THR1A 9,33
2	THA2A 12,36	2	THR2A 9,30
3	THA3A 13,92	3	THR3A 8,04
4	THA1M 13,13	4	THR1M 8,88
5	THA2M 11,05	5	THR2M 9,56
6	THA3M 12,78	6	THR3M 9,09
7	THA1J 10,30	7	THR1J 8,19
8	THA2J 14,87	8	THR2J 6,94
9	THA3J 10,24	9	THR3J 8,79

CONCENTRACIÓN DE MERCURIO (Hg) EN PAPA

Proyecto: Determinación de metales pesados procedentes del proceso eruptivo del volcán Cotopaxi en pasto (Cynodon Dactylon) y en cultivos de papa (Solanum Tuberosum) de la zona ganadera de Machachi

Mapa de ubicación de la zona de estudio

Simbología

- Punto de muestreo en cada hacienda

Leyenda

- ▭ Límite cantonal
- ▭ Límite parroquial
- Línea de tren
- Vías Principales
- Río

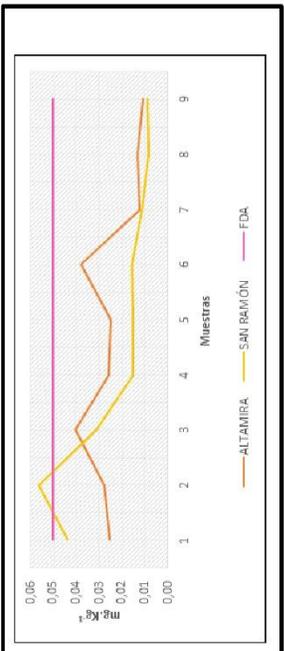
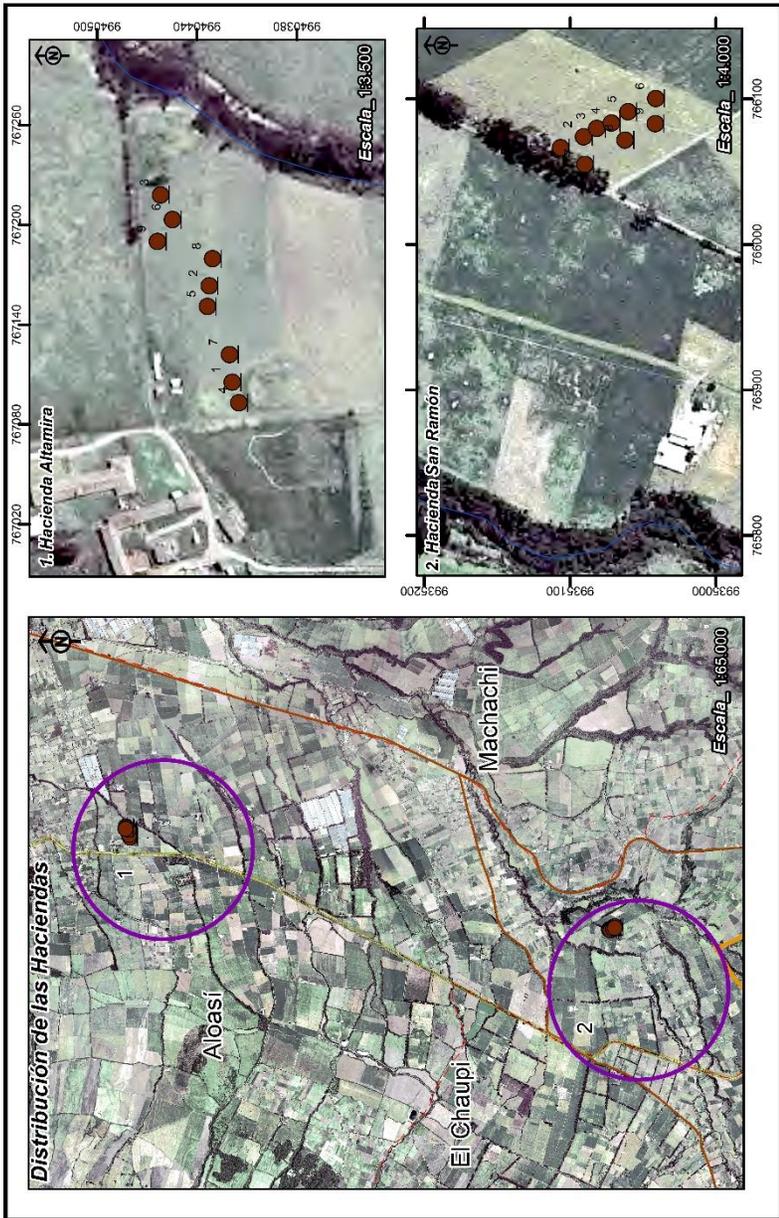
Especificaciones técnicas:
 Sistema de referencias: UTM 17 S
 Fuente de información: Muestreos de puntos en: Abril, Mayo y Junio 2018

Departamento de Ciencias de la Tierra y la Construcción

Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente

Escala de impresión: En cada mapa | Fecha: Enero, 2019 | Mapa No.: 8

Director de Proyecto: Ing. Darío Bolaños PhD. | Autora de Proyecto: Raquel Castillo J.



HACIENDA ALTAMIRA		HACIENDA SAN RAMÓN			
PUNTO	MUESTRA	Hg (ppm)	MUESTRA	Hg (ppm)	
1	THA1A	0.03	1	THRA1	0.04
2	THA2A	0.03	2	THR2A	0.06
3	THA3A	0.04	3	THR3A	0.03
4	THA1M	0.03	4	THR1M	0.02
5	THA2M	0.03	5	THR2M	0.02
6	THA3M	0.04	6	THR3M	0.02
7	THA1J	0.01	7	THR1J	0.01
8	THA2J	0.01	8	THR2J	0.01
9	THA3J	0.01	9	THR3J	0.01

CONCENTRACIÓN DE PLOMO (Pb) EN PAPA

Proyecto: Determinación de metales pesados procedentes del proceso eruptivo del volcán Cotopaxi en pasto (Cynodon Dactylon) y en cultivos de papa (Solanum Tuberosum) de la zona ganadera de Machachi

Mapa de ubicación de la zona de estudio

Simbología

● Punto de muestreo en cada hacienda

Leyenda

- ▭ Límite cantonal
- ▭ Límite parroquial
- Línea de tren
- Vías Principales
- Río

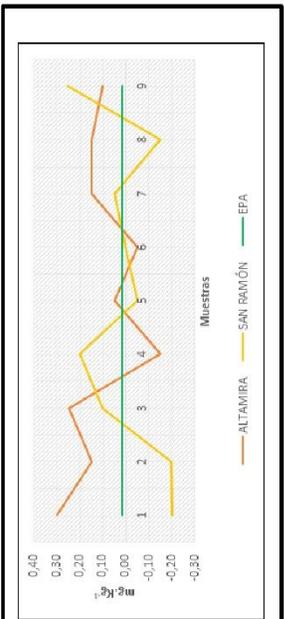
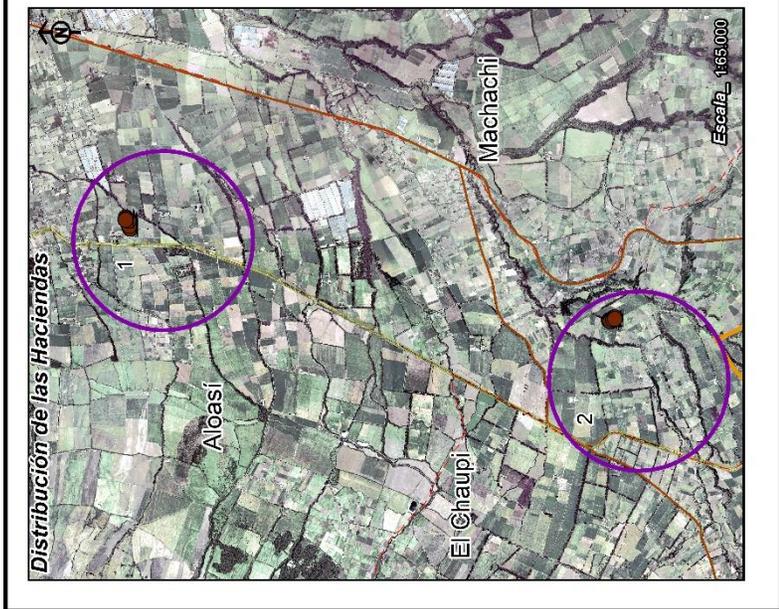
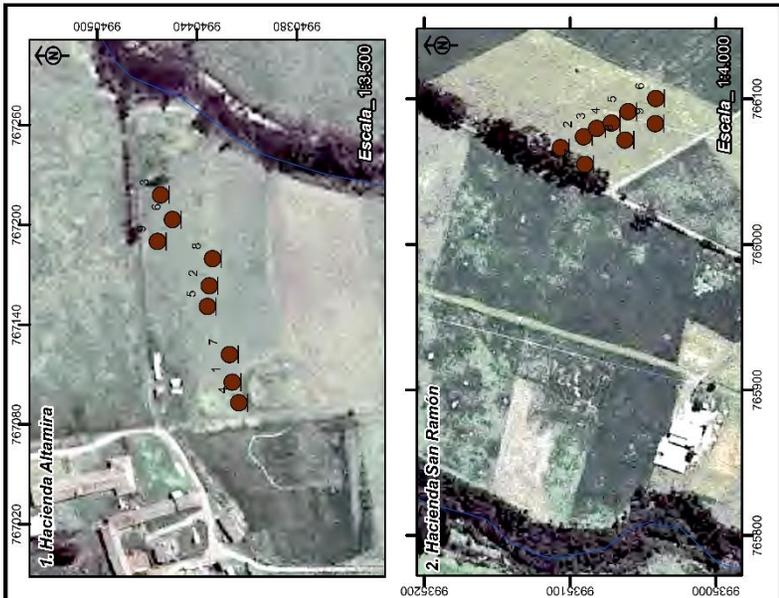
Especificaciones técnicas:
Sistema de referencias: UTM 17 S
Fuente de información:
Muestreo de puntos en: Abril, Mayo y Junio 2018

Departamento de Ciencias de la Tierra y la Construcción

Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente

Escala de impresión: En cada mapa
Fecha: Enero, 2019
Mapa No.: 9

Director de Proyecto: Ing. Darío Bolaños PhD.
Autora de Proyecto: Raquel Castillo J.



HACIENDA ALTAMIRA		HACIENDA SAN RAMÓN	
PUNTO	MUESTRA	PUNTO	MUESTRA
1	THA1A	1	THRA1
2	THA2A	2	THRA2
3	THA3A	3	THRA3
4	THA1M	4	THR1M
5	THA2M	5	THR2M
6	THA3M	6	THR3M
7	THA1J	7	THR1J
8	THA2J	8	THR2J
9	THA3J	9	THR3J

PUNTO	MUESTRA	Pb (ppm)
1	THA1A	0,30
2	THA2A	0,15
3	THA3A	0,25
4	THA1M	-0,15
5	THA2M	0,05
6	THA3M	-0,05
7	THA1J	0,15
8	THA2J	0,15
9	THA3J	0,10

4.4. Comparación

Una vez obtenidos los resultados de concentración de metales pesados en el lugar de muestreo se realizó una comparación estadística para ceniza, pasto y tubérculo, debido a la poca información existente en ceniza se realizó una comparación que nos dará una idea de cómo se relacionan estas variables de forma estadística para fundamentar el estudio.

4.4.1. Análisis de Varianza

Para el primer análisis de varianza, se utilizó las concentraciones de ceniza, pasto y papa de los metales: Arsénico, Cobre y Plomo.

4.4.1.1. Arsénico en Ceniza, Pasto y Papa

Se realizó la prueba estadística ANOVA siguiendo la metodología establecida en el apartado de Materiales y Métodos del CAPÍTULO III, definida en la Ecuación 1, correspondiente a comparación entre C, P y T, del metal Arsénico, con una probabilidad del 95% (ver Tabla 16), con el cual se obtuvo como resultado un p valor=0 menor a $\alpha=0,05$ (ver Tabla 17), por lo tanto a un nivel de significación del 5% (0,05), no existe evidencia estadística para afirmar que la media de ceniza, pasto y tubérculo sean iguales en concentración de As, por ende se sospecha que existe una diferencia significativa entre la concentración de As en Ceniza, pasto, tubérculo. La Figura 20, indica que las gráficas no se traslapan entre sí, por lo cual sus varianzas son diferentes.

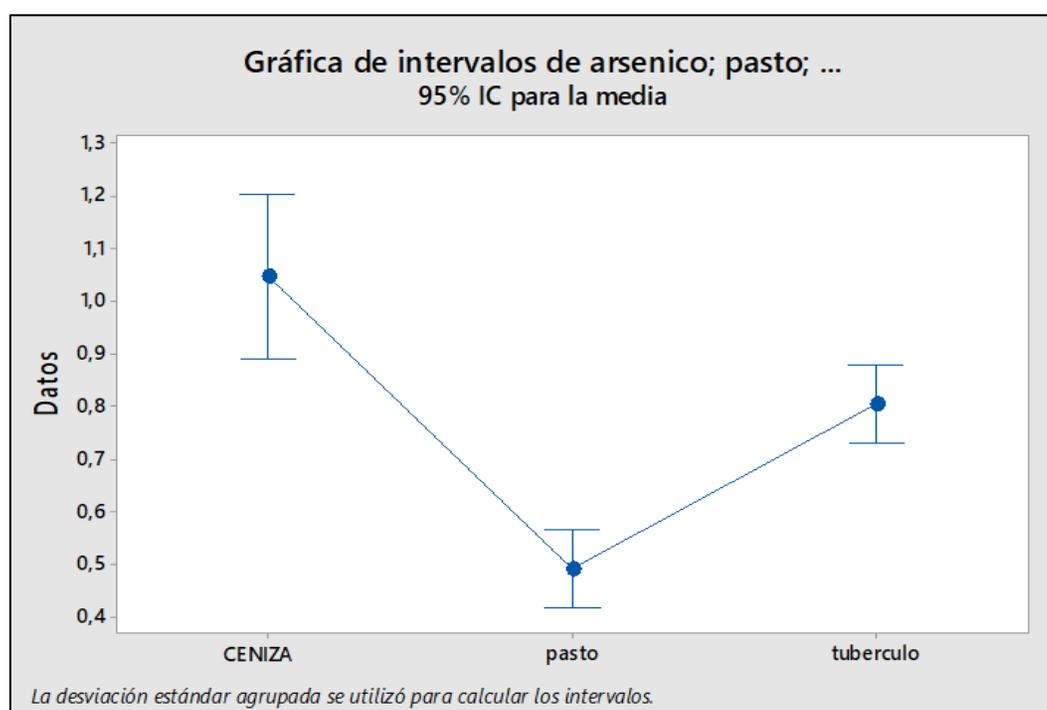
Tabla 16.

Método ANOVA un solo factor.

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0,05$

Tabla 17.*Análisis de Varianza de Arsénico.*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	2	1,4531	0,72654	30,66	0,000
Error	37	0,8768	0,02370		
Total	39	2,3299			

**Figura 20.** Gráfica de Intervalos de Ceniza, Pasto y Papa para Arsénico.

4.4.1.2. Cobre en Ceniza, Pasto y Papa.

Se realizó la prueba estadística ANOVA, siguiendo la metodología establecida en el apartado de Materiales y Métodos del CAPÍTULO III, definida en la Ecuación 2, correspondiente a comparación entre C, P y T del metal Cobre, con una probabilidad del 95% (ver Tabla 18), con el cual se obtuvo como resultado un p valor=0,008 menor a $\alpha=0,05$ (ver Tabla 19), por lo cual a un nivel de significación del 5% (0,05), no existe evidencia estadística para afirmar que la media de ceniza, pasto y tubérculo sean iguales en concentración de Cu, por ende se sospecha que existe una

diferencia significativa entre la concentración de Cu en Ceniza, pasto, tubérculo. La Figura 21 indica que las gráficas no se traslapan entre sí, por ende, sus varianzas son diferentes.

Tabla 18.

Método ANOVA un solo factor.

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0,05$

Tabla 19.

Análisis de Varianza de Cobre.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	2	76,70	38,352	6,26	0,008
Error	19	116,43	6,128		
Total	21				

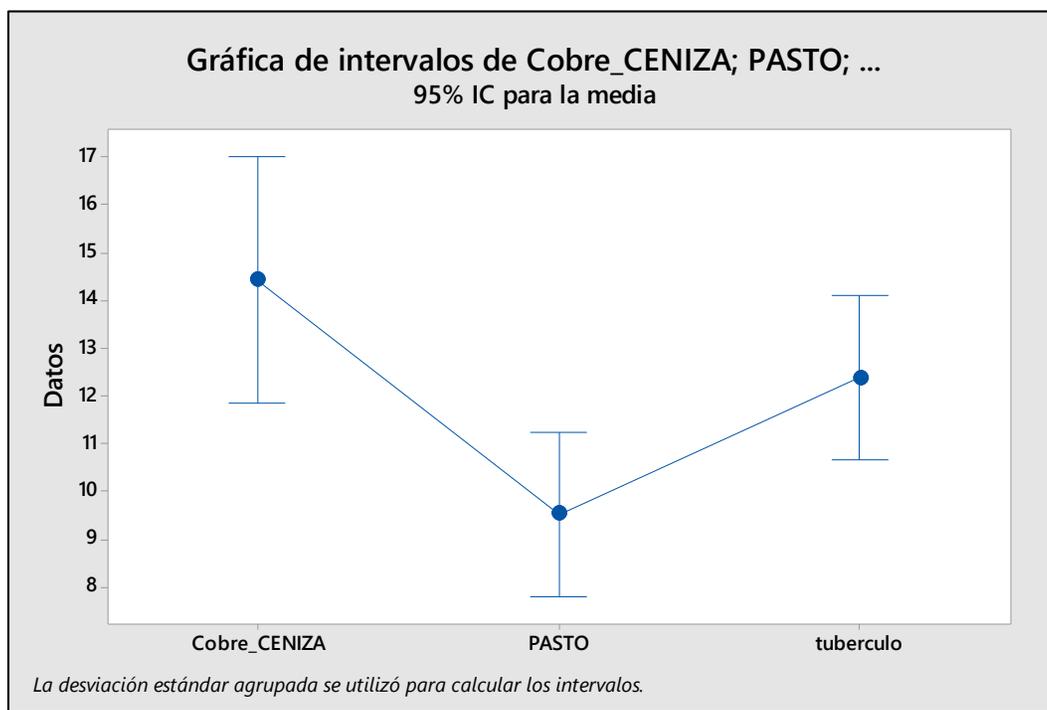


Figura 21. Gráfica de Intervalos entre Ceniza, Pasto y Papa para Cobre.

4.4.1.3. Plomo en Ceniza, Pasto y Papa.

Se realizó a prueba estadística ANOVA, siguiendo la metodología establecida en el apartado de Materiales y Métodos del CAPÍTULO III, definida en la Ecuación 3, correspondiente a comparación entre C, P y T del metal Plomo, con una probabilidad del 95% (ver Tabla 20) , con el cual se obtuvo como resultado un p valor=0 menor a $\alpha=0,05$ (ver Tabla 21), por lo cual a un nivel de significación del 5% (0,05), no existe evidencia estadística para afirmar que la media de ceniza, pasto y tubérculo sean iguales en concentración de Pb, por ende se sospecha que existe una diferencia significativa entre la concentración de Pb en Ceniza, pasto, tubérculo. En la Figura 22 se visualiza que las gráficas no se traslapan entre sí, por lo cual sus varianzas son diferentes.

Tabla 20.

Método ANOVA un solo factor.

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0,05$

Tabla 21.

Análisis de Varianza de Plomo.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	2	3,6051	1,80256	88,05	0,000
Error	37	0,7575	0,02047		
Total	39	4,3626			

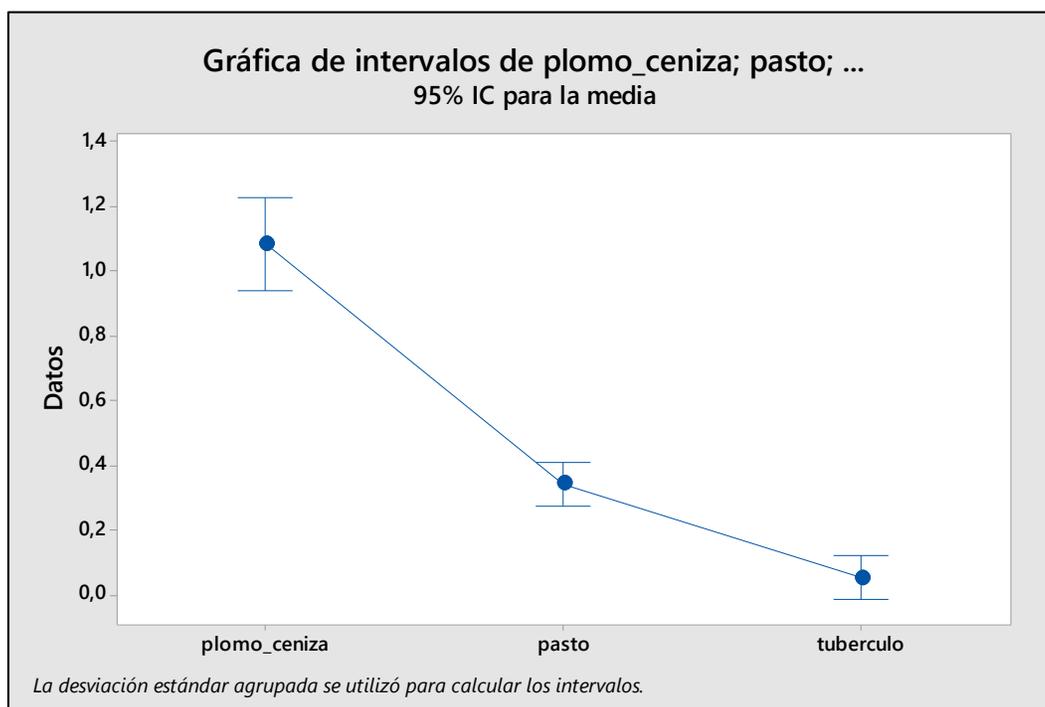


Figura 22. Gráfica de Intervalos entre Ceniza, Pasto y Papa para Plomo.

4.5. Correlación

Para el segundo análisis de varianza, se trabajó con los estratos referenciales de Vaca (2019), referentes a Cobre y Mercurio, ya que coinciden con los lugares geográficos de toma de muestras en pasto y además sus valores indican presencia en suelo, mientras que para los otros metales solo existe valores negativos interpretados como inexistencia, ver Tabla 22.

Tabla 22.

Concentración de Cobre y Mercurio en Suelo Superficial, Medio y Profundo.

HACIENDA	Muestras	Concentración de Hg (mg.kg ⁻¹)			Concentración de Cu (mg.kg ⁻¹)		
		SS	SM	SP	SS	SM	SP
LA LAGUNA	1A	0,0151	0,0143	0,0185	422,3828	331,5021	146,3986
	2A	0,0187	0,0194	0,0153	81,5239	197,1556	595,2618
	3A	0,0168	0,0175	0,0065	119,2023	11,9928	916,9826
	1M	0,0155	0,0190	0,0227	19,7745	29,5934	51,1352
	2M	0,0193	0,0151	0,0095	29,0651	21,3329	24,1919
	3M	0,0204	0,0203	0,0179	23,9186	31,3874	31,5868
	1J	0,0143	0,0190	0,0207	16,1242	25,5932	32,5369
	2J	0,0179	0,0174	0,0169	12,8192	19,1731	43,3220
	3J	0,0186	0,0207	0,0231	19,8626	37,5521	48,4031

Continúa =>

ALTAMIRA	1A	0,0164	0,0155	0,0110	25,3882	25,8896	16,7032
	2A	0,0134	0,0192	0,0157	20,8996	22,3276	20,7916
	3A	0,0155	0,0146	0,0142	18,4889	20,0759	32,3500
	1M	0,0189	0,0209	0,0141	29,6348	37,1628	21,0867
	2M	0,0186	0,0261	0,0826	24,8900	35,3288	24,2354
	3M	0,0195	0,0242	0,0146	23,1907	23,6648	25,0849
	1J	0,0141	0,0166	0,0142	26,3891	32,1178	21,4059
	2J	0,0156	0,0114	0,0158	25,4868	27,3453	28,9819
	3J	0,0187	0,0205	0,0124	22,2222	22,2011	33,0904
SAN RAMÓN	1A	0,0125	0,0153	0,0215	158,0527	242,4031	27,2700
	2A	0,0153	0,0137	0,0110	888,4791	1321,7314	160,4315
	3A	0,0155	0,0163	0,0131	337,9541	1206,5217	204,1472
	1M	0,0190	0,0305	0,0134	28,75714	34,6598	16,9499
	2M	0,0173	0,0147	0,0234	27,98065	16,2913	31,4811
	3M	0,0198	0,0222	0,0292	24,13242	28,4791	45,6466
	1J	0,0151	0,0177	0,0298	20,70063	22,8719	37,1394
	2J	0,0197	0,0185	0,0270	30,16732	24,4072	35,4716
	3J	0,0188	0,0214	0,0170	17,23968	22,4685	19,7212

4.5.1. Análisis de Varianza

4.5.1.1. Cobre en Pasto, Suelo: Superficial, Medio y Profundo

Se realizó La prueba ANOVA, siguiendo la metodología establecida en el apartado de Materiales y Métodos del CAPÍTULO III, definida en la Ecuación 4, correspondiente al metal Cobre con un nivel de significancia del 95% (ver Tabla 23), el cual tuvo como resultado un p valor= 0,00 menor a $\alpha=0,05$ (ver Tabla 24), con lo a un nivel de significación del 5% (0,05), no existe evidencia estadística para afirmar que la media de pasto, suelo: superficial, medio y profundo sean iguales en concentración de Cu, por lo tanto se sospecha que existe una diferencia significativa entre la concentración de Cu en pasto, suelo: superficial, medio y profundo. Se realizó un gráfico de medias, el cual indica que todas las muestras son diferentes estadísticamente ya que sus gráficos no se traslapan y permiten demostrar que $P \neq SS \neq SM \neq SP$, ver Figura 23.

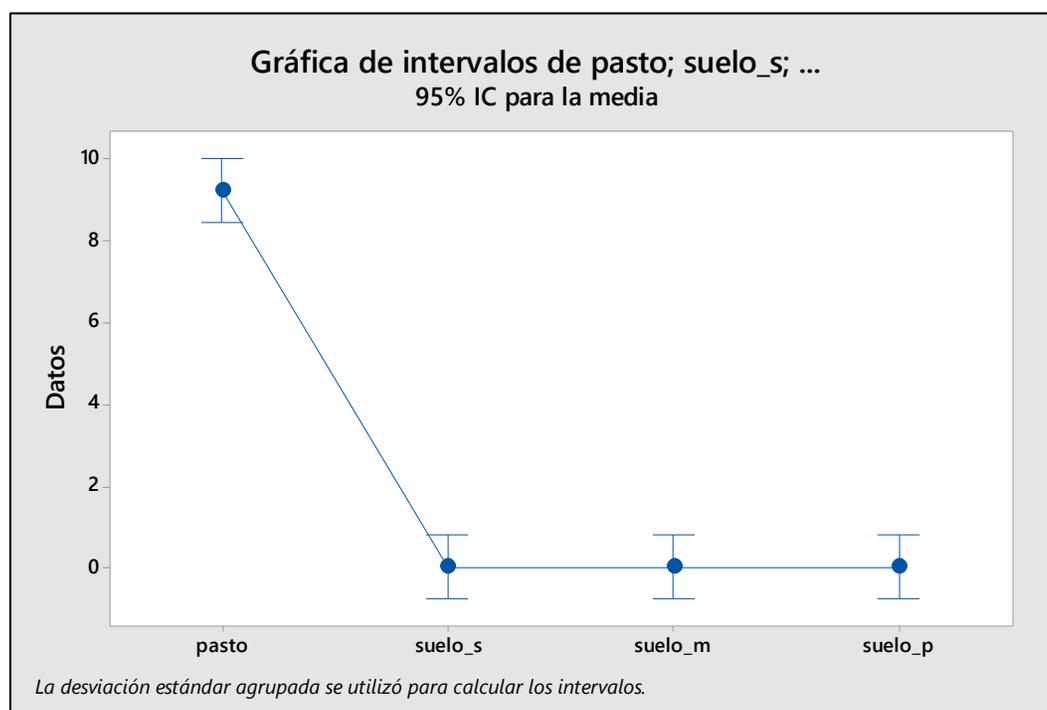
Tabla 23.

Método ANOVA un solo factor.

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0,05$

Tabla 24.*Análisis de Varianza de Cobre.*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	3	1728,4	576,128	140,28	0,000
Error	104	427,1	4,107		
Total	107	2155,5			

**Figura 23.** Gráfica de Intervalos entre Pasto y Suelo de Cobre.

4.5.1.2. Mercurio en Pasto, Suelo: Superficial, Medio y Profundo

Se realizó la prueba ANOVA, siguiendo la metodología establecida en el apartado de Materiales y Métodos del CAPITULO III, definida en la Ecuación 5, correspondiente al metal Mercurio con un nivel de significancia del 95% (ver Tabla 25), el cual tuvo como resultado un p valor= 0,103 mayor a $\alpha=0,005$ (ver Tabla 26), con lo cual a un nivel de significación del 5% (0,05), existe evidencia estadística para afirmar que la media de pasto, suelo: superficial, medio y profundo

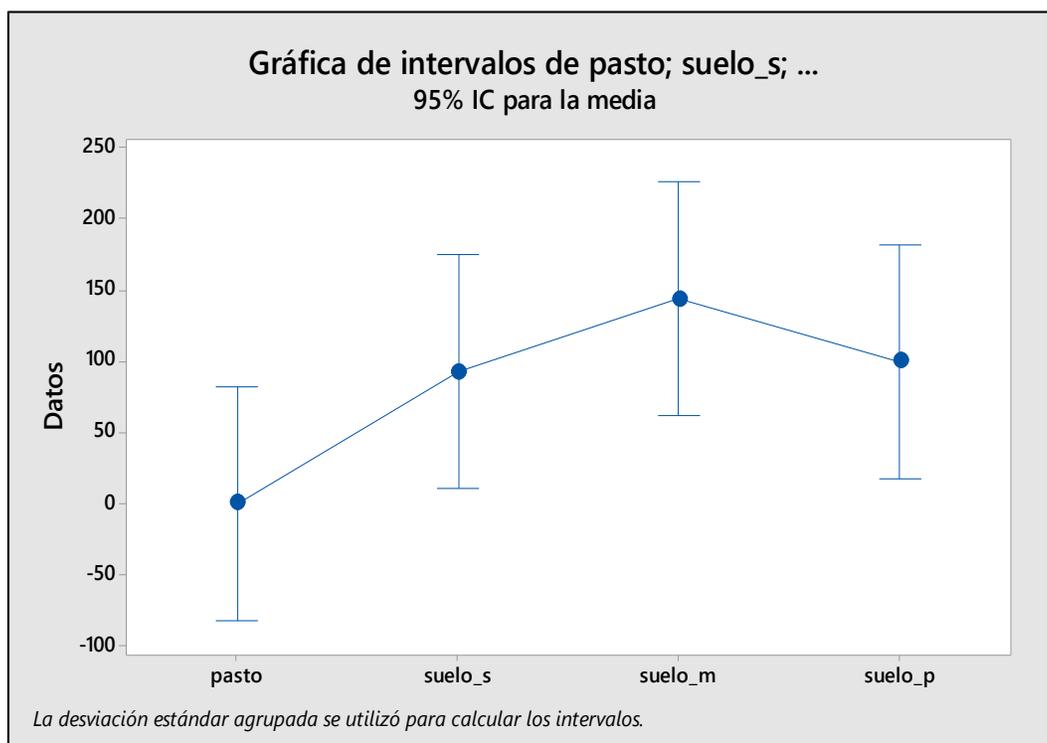
son iguales en concentración de Hg. Se realizó un gráfico de medias, el cual indica que todas las muestras son iguales estadísticamente ya que sus gráficos se traslapan y permiten demostrar que $P = SS = SM = SP$, ver Figura 24.

Tabla 25.*Método ANOVA un solo factor.*

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0,05$

Tabla 26.*Análisis de Varianza de Mercurio.*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	3	294208	98069	2,12	0,103
Error	104	4818154	46328		
Total	107	5112362			

**Figura 24.** Gráfica de Intervalos entre Pasto y Suelo de Mercurio

4.5.2. Análisis de Correlación

Una vez demostrado que no existen diferencias estadísticamente significativas en el análisis de varianza del Mercurio se puede realizar la Correlación, para determinar el grado de asociación y relación existente entre los estratos de suelo y el vegetal analizado.

Minilab18 es un paquete estadístico que permite analizar la correlación por medio de tablas en las cuales se relaciona cada tratamiento.

4.5.2.1. Correlación de Mercurio

Con la Ecuación 8, correspondiente a Correlación, se determinó la relación entre: Pasto “p”, Suelo Superficial “suelo_s”, Suelo Medio “suelo_m” y Suelo Profundo “suelo_p” con respecto al metal Mercurio, con lo cual se obtuvieron tres valores de correlación y tres p_valores que se pueden ver en la Tabla 27, mientras que en la Tabla 28 se resume interpretación de los resultados de correlación calculada.

Tabla 27.

Correlación entre P, SS y SP de Mercurio.

	Pasto
Suelo_S	0,000
P_valor	0,999
Suelo_M	-0,099
P_valor	0,622
Suelo_P	-0,120
P_valor	0,552

Tabla 28.

Resultados de Correlación.

Metal	Variable Analizada	Correlación	Interpretación
Mercurio	Pasto - Suelo Superficial	0	No existe correlación
Mercurio	Pasto - Suelo Medio	-0,099	Correlación negativa débil
Mercurio	Pasto - Suelo Profundo	-0,120	Correlación negativa débil

Con nivel de significancia del 5% (0,05), existe evidencia estadística para afirmar que no existe correlación entre pasto, suelo: superficial, medio y profundo en concentración de Hg.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- En función a los datos obtenidos no se puede establecer una transmisión entre la ceniza y las especies vegetales. Sin embargo, las concentraciones de los metales Arsénico, Cadmio, Cobre, Mercurio y Plomo en las especies vegetales están sobre la Norma, por lo que no se recomienda el consumo tanto en personas como en animales.
- Las concentraciones en mg.kg^{-1} en pasto fueron: Arsénico 0,5015, Cobre 9,2510, Plomo 0,4024, Mercurio 0,0161; que superan los límites permisibles según EPA, FAO e INEN, mientras que para el Cadmio $<0,0050$ y Talio $<0,0050$ se encuentran bajo los límites destinados para consumo según OSHA.
- Las concentraciones en mg.kg^{-1} en papa fueron: Arsénico 0,8033, Cadmio 0,3237, Cobre 10,5284, Mercurio 0,0427, Plomo 0,1455, cuyos valores superan el límite permisible determinado EPA, FDA, FAO, INEN y OSHA; mientras que la concentración de Talio fue $<0,0050$ y se encuentra bajo el límite permisible para consumo según OSHA.
- En la comparación de varianzas se obtuvieron P_valores a un nivel de significación del 5% para Arsénico $p=0$, Cobre $p=0,008$ y Plomo $p=0$; lo cual dictamina que no existe relación entre ceniza, pasto y papa, por lo cual no se puede determinar el análisis comparativo entre rangos estadísticos de dichas muestras, por ende, no se asegura la transmisión de metales pesados en ceniza en iguales proporciones hacia las especies vegetativas, sino que depende del vegetal y la concentración disponible para la absorción.

- Se determinó que no existe Correlación entre las variables: Pasto, Suelos: superficial, medio y profundo a un nivel de significación del 5%; ya que se obtuvo P_valores de Pasto-Suelo Superficial con $p=0,999$, Pasto-Suelo Medio $p=0,622$ y Pasto-Suelo Profundo con $p=0,552$, con lo cual se concluye que las concentraciones del suelo no se relacionan de forma causal con el pasto.

5.2. Recomendaciones

- Se recomienda realizar un análisis con detallado de la caracterización de metales en ceniza.
- Se recomienda realizar estudios con mayor área de muestreo para establecer las causas de las concentraciones elevadas de metales, tanto en pasto como en papa, así como las posibles repercusiones que tengan en sus consumidores.
- Se debe considerar un monitoreo continuo o periódico de concentraciones en zonas afectadas por el material volcánico.

ANEXOS

Repositorio Fotográfico de los procesos en los laboratorios: de Ciencias Exactas de la Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPE, y el laboratorio de Edafología de la Universidad de Santiago de Compostela-España.



Figura 25. Proceso de Secado de muestras - ESPE.



Figura 26. Proceso de pesaje de muestras - ESPE.



Figura 27. Etiquetado y pesaje de muestras para Digestión Ácida-USC.



Figura 28. Digestión Ácida y Uso del Equipo Digestor Perkin-USC.

REFERENCIAS

- Abdula, K. S., Chandanaa, S. S., Jayasumana, C., & Silva, P. M. (2015). *Pharmacology, Environmental Toxicology and Pharmacology*. Matara: ELSEVIER.
- Achiba, W., DU, L., & VERLOO, M. (2009). Effects of 5-years application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals,. ISSN 0167-8809.
- Aguilera, E. O., & Toulkeridis, T. I. (2006). *El volcán Cotopaxi, una amenaza que acecha: un enfoque a la gestión del riesgo volcánico en el Ecuador: Proyecto PREVOLCO "Prevención de los Riesgos Asociados con la Erupción de Volcán Cotopaxi"*. Quito: Fundación FOES, Pichincha, Ecuador: Sotavento Ed.
- Alloway, J. (1995). *The origin of the heavy metals in soils*. (Segunda ed.). London, UK: Blackie Academic and Professional.
- ATSDR. (1992). *Reseña Toxicológica del Talio*. Atlanta, EEUU: GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU.
- ATSDR. (12 de 05 de 2004). *Reseña Toxicológica del Cobre (en inglés)*. Atlanta, EEUU: GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU. Obtenido de ToxFAQs-Cobre (Cooper): https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts132.html
- ATSDR. (2004). *Reseña Toxicológica del Mercurio (en inglés)*. Atlanta, EEUU: GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU.
- ATSDR. (10 de 08 de 2007). *Reseña Toxicológica del Arsénico (versión actualizada) (en inglés)*. Atlanta, EEUU: GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU. Obtenido de Resúmenes de Salud Pública-Arsénico: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts2.html

ATSDR. (2007). *Reseña Toxicológica del Plomo (versión actualizada) (en inglés)*. Atlanta, EEUU:

GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU.

ATSDR. (10 de 08 de 2012). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*.

Atlanta, EEUU: GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU. Obtenido de ToxFaqs-Cadmio(Cadmium): https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts5.html

ATSDR. (13 de septiembre de 2018). *Agency for Toxic Substance and Disease Registry*.

Toxicological Profile For Thallium. Obtenido de U.S. Department of Health and Humans Services, Center for Diseases Control:

<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=309&tid=49>

Casadevall, T. (1991). *Volcanic ash and aviation safety: Proceedings of the First International*

Symposium on volcanic ash and Aviation safety. Seattle, EEUU.

Castillo, H. S. (2010). *Biología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. Popayán: Scielo.

Clare, O., Howard, A. G., Navas, A., Howard, B., Tellez, M., & Franceschini, N. (2018). Cadmium

body burden, hypertension, and changes in blood pressure over time: results from a prospective cohort study in American Indians. *Journal of the American Society of Hypertension*, 246-437.

Dermatol, B. J. (2 de Febrero de 1998). *Pubmed.gov. US National Library of Medicine National*

Institutes of Health. Obtenido de Skin signs in the diagnosis of thallium poisoning:

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9602883>

DOHAH, U. D. (2007). *Toxicological profile for lead*. Atlanta: 1600 Clifton Road NE.

EPN. (06 de 10 de 2018). *Instituto Geofísico del Ecuador* . Obtenido de Instituto Geofísico EPN:

<https://www.igepon.edu.ec/cotopaxi>

- FAO. (14 de 06 de 2014). *Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura*. Obtenido de Comisión del Codex Alimentarius: <http://www.fao.org/news/story/es/item/238690/icode/>
- Geofísico, E. I. (2016). *Actualización de la actividad eruptiva--volcán Cotopaxi n°16 y 17*. Quito: Instituto Geofísico EPN.: EPN.
- Goyer, R., & Clarsksom, W. (2001). *Toxic effects of metals. Casarett and Doull's Toxicology. The basic Science of poisons*. New York: McGraw-Hill.
- Hall, M., & Mothes, P. (1994). *Tefroestratigrafía Holocénica de los volcanes principales del Valle Interandino, Ecuador. El contexto geológico del espacio físico Ecuatoriano-Neotectónica, Geodinámica, Volcanismo, Cuencas sedimentarias, Riesgos Sísmico. R. Marocco*. Quito: Corporación Editorial Nacional y Colegio de Geógrafos del Ecuador.
- Hall, M.; Mothes, P.; Eissen, J. (2000). *Rhyolitic magma body and ascending basic andesites: bimodal Cotopaxi magmatism*. San Francisco: CA, American Geophysica Union.
- Haschek, W., Rousseaux, C., & Wallig, M. (2013). *Toxicologic Pathology*. USA: Academic Press.
- Hernández, S., & R., & C. (1998). *Metodología de la investigación*. México: MGrav-Hill.
- Hettiarchchi, G. M., & Pierzynski, G. M. (2002). *In Situ stabilization of soil lead using phsphorus and manganeso oxide: Influence of plant growth*. Gayana: Journal Environmental Quality
- Hornburg, V., & G. W. (10 de Enero de 1995). *Verhalten von Schwermetallen in Boden*. Obtenido de Extractioin mobiler Schermetalle mittels CaCl₂ and NH₄ no₃, Z.: [https://www.jcsp.org.pk/PublishedVersion/2724e2af-9fa1-469d-b922-03b2cf317687Manuscript%20no%206,%201st%20Gally%20proof%20of%2010624%20\(Shahid%20Iqbal\).pdf](https://www.jcsp.org.pk/PublishedVersion/2724e2af-9fa1-469d-b922-03b2cf317687Manuscript%20no%206,%201st%20Gally%20proof%20of%2010624%20(Shahid%20Iqbal).pdf)

- Huang, X.-Y., Deng, F., Naoki, Y., Pinson, S. R., Fujii-Kashino, M., Danku, J., . . . Feng, J. (08 de Julio de 2016). *A heavy metal P-type ATPase OsHMA4 prevents copper accumulation in rice grain*. Obtenido de Nature Communications: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms12138>
- Jansson, A. (2002). Towards an analytical framework of image culture. *The mediatization of consumption*, 15-18.
- Japur, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. Brit Med Bull. En B. M. Bolletin, *Impact of environmental pollution on Health* (págs. 167-182). United Kingdom: ISSN 0007-1420.
- Jarup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. En H. Dolk, & M. Vrijheid, *Impact of environmental pollution on health* (págs. 68-167). Bretania: Issue 1.
- Kabata, P. (2010). *Trace elementes in soils and plants*. USA: Third Edition. CRC Press, Inc. Boca Raton.
- Kabata-Pendias, A. (2000). *"Trace elements in soil and plants", Tropical and Subtropical Agroecosystems*. Recuperado el 24 de 01 de 2018, de <http://www.redalyc.org/pdf/932/93233771006.pdf>
- Laperche, V., Gaddman, T. J., & Traina, S. J. (1997). *Effect of apatite amendment on plant uptake of Pb from contaminated soil*. Environmental Science Technology.
- Lasat, M. (2000). *The use of plants of the removal of toxic metals from contaminated soil*. California.
- Mahler, R. L. (2003). General overview of nutrition for field and container crops. En L. E. Riley, R. K. Dumroese, & T. D. Landis, *National Proceeding: Forest and Conservation Nursery Associations* (pág. 33). Illinois: RMRS.
- Malika, J. A., Goel, S., & Kaura, N. (2012). Selenium antagonises the toxic effects of arsenic on mungbean (*Phaseolus aureus* Roxb.) plants by restricting its uptake and enhancing the

antioxidative and detoxification mechanisms. *Environmental and Experimental Botany*, 242-248.

Martínez, H. L. (2017). Biorremediación de arsénico mediada por microorganismos genéticamente modificados. *TERRA Latinoamericana*, 3- 4.

Mejía, G. A. (6 de Enero de 2014). *Plan Estratégico Institucional del Gobierno A.D.* . Obtenido de Plan Estratégico Institucional del Gobierno A.D. Municipal del Cantón Mejía: <http://www.municipiodemejia.gob.ec/documents/transparencia/2014/k/1%20PLAN%20E%20STRATGICO%20INSTITUCIONAL%202013-2014.pdf>

Méndez, A. (23 de mayo de 2007). *Publied.gov. US National Library of Medicine National Institutes of Health.* Obtenido de Neurotoxicidad de cadmio: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21783780>

Métaxian, J.-P., Araujo, S., Mora, M., & Lesage, P. (10 de 05 de 2003). *Geophysical Research Letters* . Obtenido de Geophysical Research Letters web site : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2002GL016773>

Moore, D., House, ..., & Dixon, A. (5 de Junio de 1993). *Publied.gov. US National Library of Medicine National Institutes of Health.* Obtenido de Thallium Poisoning. Diagnosis may be elusive but alopecia is the clue: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8518684>

Muñoz, L. (7 de Enero de 2008). *Turismo Mejía* . Obtenido de Guía Turística del Cantón Mejía: <http://www.destinoecuador.ec/guias/guiamachachi2008.pdf>

Oberoi, S., Barchowsky, A., & Wu, F. (13 de Junio de 2014). *The global burden of disease for skin, lung and bladder cancer caused by arsenic in food.* Obtenido de Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention: <http://cebp.aacrjournals.org/content/early/2014/05/03/1055-9965.EPI-13-1317.article-info>

- Ortega, M., Pendás, R., Tuya, M., Pérez, L., & Cánovas, A. (2009). *El coeficiente de correlación de los rangos de Spearman caracterización*. Revista Habanera de Ciencias Médicas: México.
- Padilla, O., & Toulkeridis, T. (2015). *Amenazas de origen Natural*. Quito: ResearchGate.
- Patra, M., & Sharma, A. (2000). Mercury Toxicity In Plants. . *The Botanical Review*, 57-71.
- PerkinElmer. (2012). *Atomic Spectroscopy Detection Limits*. Shelton, E.E.U.U.: PerkinElmer precisely.
- Pulido, H. G., & Salazar, R. d. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* . México: Mc Graw-Hill Education.
- Ramírez, O. (09 de Octubre de 2017). *Correlación y Regresión Lineal*. Obtenido de Correlación y Regresión Lineal: <https://rpubs.com/osoramirez/316691>
- Ruíz, A. (2010). LOS METALES PESADOS. *Revista de Química de la Universidad Pablo de Olavide, I(0)*, 63-64.
- Saha, A. (2005). Thallium Toxicity: A growing concern. *Indian Journal of Occupational Enviromental Medicine*, 53-57.
- Sánchez, E. (2017). *Análisis mineralógico y multielemental de la ceniza volcánica colectada en una hacienda en el sector de Machachi, por difracción de rayos X (XRD) y su espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), y sus posibles aplicaciones e impact*. Quito.
- SGR. (22 de 10 de 2018). *Secretaria de Gestión de Riesgos* . Obtenido de Volcán Cotopaxi no está en emergencia, pero el CGR se reunió para definir acciones preventivas: <https://www.gestionderiesgos.gob.ec/volcan-cotopaxi-no-esta-en-emergencia-pero-el-cgr-se-reunio-para-definir-acciones-preventivas/>

- Shafi, M., Bakht, J., & Hassan, M. (2009). Effect of Cadmium and Salinity Stresses on Growth and Antioxidant Enzyme Activities of Wheat (*Triticum aestivum* L.). *Bull Environ Contam Toxicol*, 772-776.
- Sherwood, M. P. (2002). *El Cultivo de la papa en el Ecuador* (Primera ed.). Quito: INIAP y CIP.
- Steinmaus, C., Ferreccio, C., Acevedo, J., Yuan, Y., Liaw, J., Durán, V., . . . G., S. (21 de Julio de 2014). *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention*. Obtenido de Increased Lung and Bladder Cancer Incidence in Adults after In Utero and Early-Life Arsenic Exposure: <http://cebp.aacrjournals.org/content/early/2014/07/21/1055-9965.EPI-14-0059.short>
- Tejada, C. (2018). Adsorción competitiva de Plomo y Niquel sobre cáscara de Ñame y Bagazode palma en Sistema Continuo. *Rev.Bio.Agro [online].*, 52-61.
- Tovar, T., Ortiz, C. V., & Jaraba, G. (15 de 01 de 2015). *TecnoLógicas*. Obtenido de TecnoLógicas, 18(34), 109-123.: <https://revistas.itm.edu.co/index.php/tecnologicas/article/view/209>
- Truong, P. (2005). *Aplication of the vetiver system phytoremediation of mercury pollution in the lake and Yolo conuntries, northern California*. Recuperado el 28 de 01 de 2018, de http://www.vetiver.org/USA_YOLO.
- Vries, W. d., Römken, P. F., & Schütze, G. (2006). Critical Soil Concentrations of Cadmium, Lead, and Mercury in View of Health Effects on Humans and Animals. *SpringerLink*, 45-62.
- WHO. (31 de 08 de 2018). *World Health Organization*. Obtenido de World Health Organization: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506_ann4.pdf?ua=1
- Wolf, T. (1878). *Memoria sobre el Cotopaxi y su última erupción acaecida el día 26 de junio de 1877*. Guayaquil : Imprenta el Comercio .