



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

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

**CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO
AMBIENTE**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO GEÓGRAFO Y DEL MEDIO
AMBIENTE**

**TEMA: DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE
ARSÉNICO TOTAL EN CULTIVOS DE ARROZ EN LA PROVINCIA
DE EL ORO Y SU RELACIÓN CON LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y
QUÍMICAS DEL SUELO, AGUA Y PLANTA**

**AUTOR: ESTRELLA SALVADOR, JORGE RAINIERO
YEPEZ VILLACIS, KATHERINE ELIZABETH
DIRECTORA: MSc. ATIAGA FRANCO, OLIVA LUCIA**

SANGOLQUÍ

2017



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, "Determinación de la concentración de arsénico total en cultivos de arroz en la provincia de el oro y su relación con las propiedades físicas y químicas del suelo, agua y planta" realizado por los señores Estrella Salvador Jorge Rainiero y Yepez Villacis Katherine Elizabeth ,ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditar y autorizar al señor Estrella Salvador Jorge Rainiero y a la señorita Yepez Villacis Katherine Elizabeth para que lo sustenten públicamente.

Sangolquí, 11 de enero del 2017

ING. OLIVA L. DE SLOTT

MSc. Oliva Lucia Atiaga Franco

Directora del Proyecto de titulación



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN
CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, JORGE RAINIERO ESTRELLA SALVADOR, con cédula de identidad No. 172401536-5, declaro que este trabajo de titulación "DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL EN CULTIVOS DE ARROZ EN LA PROVINCIA DE EL ORO Y SU RELACIÓN CON LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SUELO, AGUA Y PLANTA" ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolquí, 25 de Enero del 2017


Jorge Rainiero Estrella Salvador



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN
CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, KATHERINE ELIZABETH YEPEZ VILLACIS, con cédula de identidad No. 171681487-4, declaro que este trabajo de titulación "DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL EN CULTIVOS DE ARROZ EN LA PROVINCIA DE EL ORO Y SU RELACIÓN CON LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SUELO, AGUA Y PLANTA" ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolquí, 25 de Enero del 2017



Katherine Elizabeth Yépez Villacis



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

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORIZACIÓN

Yo, JORGE RAINIERO ESTRELLA SALVADOR, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación "DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL EN CULTIVOS DE ARROZ EN LA PROVINCIA DE EL ORO Y SU RELACIÓN CON LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SUELO, AGUA Y PLANTA" cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 25 de Enero de 2017



Jorge Rainiero Estrella Salvador



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

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORIZACIÓN

Yo, KATHERINE ELIZABETH YEPEZ VILLACIS, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación "DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL EN CULTIVOS DE ARROZ EN LA PROVINCIA DE EL ORO Y SU RELACIÓN CON LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SUELO, AGUA Y PLANTA" cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 25 de Enero de 2017

A handwritten signature in blue ink, which appears to read 'Katherine Yépez Villacis', is written over a horizontal line.

Katherine Elizabeth Yépez Villacis

DEDICATORIA

Este trabajo lo dedico a mí persona, ya que estos últimos años en la Universidad han sido muy duros, llenos de cambios y solo Dios sabe que estuve a punto de dejar todo de lado. La paciencia es una virtud que todavía no la adquiero y para terminar mi carrera tuve que obligarme hacerlo. Este trabajo es ese resultado, ese esfuerzo, esas palabras de aliento propias para no botar la toalla y poder seguir. Todo al final se acaba, todo es una etapa, a veces dura más de lo que desearíamos, pero siempre acaba y finalmente esta etapa termino.

Jorge Rainiero Estrella Salvador

DEDICATORIA

A Dios, principalmente por ser mi fuerza para poder alcanzar cada meta en mi vida,

A mi Madre, por ser mi apoyo incondicional aun en las circunstancias más adversas,

A mi Padre, por todos sus consejos llenos de sabiduría y enseñarme que solo se necesita voluntad para lograr cada objetivo en la vida,

A mis Hermanos Maurin y Rodrigo por sus palabras de aliento cada vez que sentía que no lo lograría,

A Dahissa y Matteito por ser mi alegría.

Katherine Elizabeth Yépez Villacis

AGRADECIMIENTO

Primero quiero agradecer a Dios, porque sin él, no hubiera tenido la fuerza y paciencia de la que hablo, ya que si esperaba en mí, seguramente hubiese desistido.

A pesar de los malos ratos que me hizo pasar mi universidad, quiero agradecerla, ya que mi institución formativa es una de las mejores del país y ha demandado en mí, exigencia y perseverancia para alcanzar este objetivo. Muchos lo intentan pero pocos lo logramos, definitivamente la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, no es para todos y estoy orgulloso de ser parte de ella.

De igual manera deseo agradecer a la Ing. Oliva Atiaga, que no solo ha sido mi tutora, ha sido una guía, una ayuda, una amiga y hasta como mi madre adoptiva en la Universidad, quien siempre estuvo ahí a pesar de mis errores. Espero haber sido de ayuda para usted en su doctorado así como usted lo fue para mí, Gracias Ing. sin usted y la ayuda de Katherine no lo hubiera conseguido. También, dentro de mis palabras de agradecimiento están personas muy especiales que conocí en a lo largo de mi vida universitaria, principalmente a Christian Barahona y Carlos Carrillo, no solo han sido compañeros, son mis únicos y verdaderos amigos a lo largo de estos años en la carrera, con ustedes aprendí que no necesito muchos, sino unos pocos que valgan de verdad la pena. Continuando con aquellas personas que tuve el placer de conocer están, Fredy Vera, Cindy Báez, Susan Bolaños y Alejandra Abad, a pesar de ser mis amigos de prepo, siempre estuvieron ahí para mí, quizá no muy seguido por nuestras respectivas carreras y responsabilidades, pero ustedes y el prepo, fue lo mejor de la Universidad, gracias chicos. También agradezco a Doña Gracita Larrea, Carlitos Álvarez e Ing. Pauli Guevara por su ayuda en la cantidad exorbitante de papeles administrativos que tuve que hacer, la ayuda con los equipos y procesos en el laboratorio de Geográfica y Ambiental respectivamente.

Finalmente, pero sobre todo a mi madre, a mi padre, a mis abuelos, hermana y a mis amigos por todo su apoyo. A mi madre por darme eligiendo la carrera, que a la final de todo no estuvo tan mal y sobre todo por escucharme cuando más lo necesitaba, solo tú me entiendes en algunas cosas. A mi padre por ser un apoyo incondicional, intentando que sea mejor persona y los muchos sermones que me diste por años, aunque no creas si escuche todos y cada uno de ellos (Quizá no hice caso a todos, pero los escuche). A mis abuelos por su cariño, apoyo y aliento incondicional en todas mis decisiones. A mi hermana Samantha, gracias por darme haciendo todos esos deberes ridículos de las materias optativas, sino era por ti, créeme que hubiera reprobado esas materias en vez de pasar con el mínimo. Así mismo quiero agradecer a mis mejores amigos Miky, Negro y Andrés gracias por ser ustedes, por ser no solo mis amigos, sino mis hermanos, por aguantarme, escucharme y por todas esas veces que tuvieron que ponerme en mi lugar, porque lo merecía. Para terminar no puedo olvidarme de Pame, Vane (Acaba rápido esa tesis, no puede ser, altro anno senza tesi), José gracias por todas las sonrisas y las burlas que me han regalado en estos años, que sería de mi sin ustedes, si... les puse de ultimo pero no me olvide, así que cuenta.

Finalmente gracias a todos los mencionados en este escrito ya que todos de alguna manera fueron de ayuda para terminar esta tesis y esta carrera. Agradezco que por fin se acabó todo porque de verdad ya estaba cansado.

Que la fuerza los acompañe.

Jorge Rainiero Estrella Salvador.

AGRADECIMIENTO

“No tengas miedo, que yo estoy contigo; no te desanimes, que yo soy tu Dios. Yo soy quien te da fuerzas, y siempre te ayudaré; siempre te sostendré con mi justiciera mano derecha”

Isaías 41:10

Gracias a mi Padre Celestial por ser el todo de mi vida para poder lograr cada una de mis metas trazadas.

Gracias a la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE por la excelente formación académica y a la Universidad de Santiago de Compostela en España que nos abrió las puertas para realizar esta investigación y alcanzar este logro.

Quiero agradecer a todas las personas que estuvieron en mi proceso de formación. A mi Directora de Tesis Ing. Oliva Atiaga gracias por confiar en mí, por ser ejemplo de constancia y honestidad en todo momento sin su apoyo no lo hubiera alcanzado. A mi buena amiga Vanessa gracias por esas noches interminables de estudio y esas conversaciones donde nos animábamos mutuamente. A mi querida señora Gracita Larrea y Carlitos Álvarez por su colaboración en los innumerables tramites que se requirió para lograr este objetivo. A mi Ing. Pauly gracias por la colaboración brindada en la elaboración de este proyecto.

Kevyn gracias por impulsarme a dar siempre lo mejor de mí, me haces mejor persona. Pero sobre todo a mis Padres Helen y Rodrigo, son un ejemplo de amor y perseverancia, les debo todo lo que ahora soy, lo logramos papitos.

Katherine Elizabeth Yépez Villacis

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CERTIFICADO.....	ii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD.....	iii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD.....	iv
AUTORIZACIÓN (PUBLICACIÓN BIBLIOTECA VIRTUAL).....	v
AUTORIZACIÓN (PUBLICACIÓN BIBLIOTECA VIRTUAL).....	vi
DEDICATORIA	vii
DEDICATORIA	viii
AGRADECIMIENTO	ix
AGRADECIMIENTO	xi
ÍNDICE DE CONTENIDOS	xii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xx
RESUMEN.....	xxiii
ABSTRAC.....	xxiv
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES.....	1
1.2 JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA	5
1.3 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA	7
1.4 OBJETIVOS	8
1.4.1 OBJETIVO GENERAL	8

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
1.5 METAS	8
CAPÍTULO II.....	9
MARCO TEÓRICO	9
2.1 HISTORIA Y EL ARSÉNICO	9
2.2 ARSÉNICO EN EL ECUADOR	11
2.3 EL ARSÉNICO EN EL MEDIO AMBIENTE.....	12
2.3.1 Agua.....	12
2.3.2 Suelo.	13
2.3.3 Planta.	14
2.4 FORMAS QUÍMICAS DE ARSÉNICO	18
2.5 PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DEL ARSÉNICO.....	21
2.6 TOXICIDAD	21
2.7 VARIABLES EDÁFICAS	27
2.7.1 Potencial hidrógeno (pH).	28
2.7.2 Salinidad.....	29
2.7.3 Potencial redox (Eh).	30
2.7.4 Carbón Orgánico Total (COT).	31
2.7.5 Fósforo disponible (P).	32
2.7.6 Textura.	33
2.8 TIPOS DE MUESTREO	34
2.8.1 Muestreo a juicio.	35
2.8.2 Muestreo aleatorio estratificado.	35

2.8.3	Muestreo sistemático.	36
2.9	METODOLOGÍA ANALÍTICA: ABSORCIÓN ATÓMICA- GENERACIÓN DE HIDRUROS-FIAS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL	37
2.9.1	Digestión.	37
2.9.2	Absorción Atómica.	38
2.9.3	Generación de Hidruros.	43
2.9.4	Espectroscopia de Absorción Atómica con Generación de Hidruros y Sistema de Inyección En Flujo (FIAS).	43
2.9.5	Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP).	44
	CAPÍTULO III	47
	METODOLOGÍA	47
3.1	DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	47
3.1.1	UBICACIÓN GEOGRÁFICA	47
3.1.2	MAPA DE UBICACIÓN DEL PROYECTO.....	48
3.2	MUESTREO Y RECOLECCIÓN DE MUESTRAS	48
3.3	TRATAMIENTO, LIMPIEZA Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS	51
3.3.1	Agua de riego e inundación.....	51
3.3.2	Suelo.	51
3.3.3	Plantas y granos de arroz.	53
3.4	EXTRACTOS DE SUELO	54
3.4.1	Materiales.	54
3.4.2	Elaboración de Extractos.	55

3.5	ANÁLISIS DE VARIABLES AMBIENTALES	57
3.5.1	Determinación del pH, conductividad eléctrica y potencial Redox.	57
3.5.2	Determinación de la textura del suelo mediante la Metodología de Bouyoucos.....	57
3.5.3	Determinación de Salinidad del suelo.	60
3.6	ANÁLISIS DE ARSÉNICO TOTAL EN MUESTRAS DE AGUAS ...	61
3.6.1	Instrumentación.	61
3.6.2	Reactivos.....	61
3.6.3	Análisis del arsénico total en aguas.....	62
3.7	ANÁLISIS DE ARSÉNICO TOTAL Y DIGESTIÓN DE MUESTRAS DE SUELO PLANTA DE ARROZ Y GRANOS.....	65
3.7.1	Instrumentación.	65
3.7.2	Digestión de las muestras vegetales y suelo utilizando placa digestora con reflujo.....	66
3.8	ANÁLISIS DE CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO EN EL SUELO..	69
3.8.1	Fundamento.....	69
3.8.2	Reactivos.....	69
3.8.3	Materiales.....	70
3.8.4	Procedimiento.....	70
3.9	ANÁLISIS DE CONCENTRACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL EN EL SUELO	74
3.9.1	Fundamento.....	74
3.9.2	Reactivos.....	74
3.9.3	Materiales.....	74

3.9.4	Procedimiento.....	75
CAPÍTULO IV.....		77
RESULTADOS, DISCUSIONES, CONCLUSIONES Y		
RECOMENDACIONES.....		77
4.1	RESULTADOS.....	77
4.1.1	Resultados pH.....	77
4.1.2	Resultados conductividad eléctrica.	78
4.1.3	Resultados potencial Redox (Eh).	80
4.1.4	Resultados la textura del suelo mediante la Metodología de Bouyoucos... ..	81
4.1.5	Resultados Salinidad del suelo.	82
4.1.6	Resultados de arsénico total en muestras de aguas.....	83
4.1.7	Resultados arsénico total en muestras de suelos.	84
4.1.8	Resultados de concentración de fósforo en el suelo.	85
4.1.9	Resultados concentración de carbono orgánico total en el suelo.	87
4.1.10	Resultados de arsénico total en muestras planta de arroz y grano.	89
4.2	DISCUSIONES.....	92
4.2.1	Relación entre arsénico total en agua, suelo y planta.	92
4.2.2	Relación entre arsénico total en suelo y variables edáficas.	95
4.3	CONCLUSIONES	98
4.4.	RECOMENDACIONES	99
BIBLIOGRAFÍA		100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Compuestos a base de arsénico, Varios Números de Registro Chemical Abstracts Service (CAS)	3
Tabla 2: Nomenclatura de diversos compuestos, orgánicos e inorgánicos, del arsénico en diferentes medios ambientales.....	20
Tabla 3: Concentraciones de As total en arroces latinoamericanos crudos	23
Tabla 4: Sintomatología Por Consumo a Largo Plazo de Arsénico Inorgánico.....	23
Tabla 5: Exceso de riesgo de cáncer de por vida para el consumo de arroz por país	25
Tabla 6: Niveles máximos permitidos de arsénico en los alimentos, para los pueblos República Popular de China	25
Tabla 7: Niveles máximos permitidos de arsénico y otros elementos en algunos alimentos, para Ecuador	27
Tabla 8: Clasificación del suelo en cuanto a su valor de pH.....	28
Tabla 9: Clasificación de la sanidad según SEMARNAT en función de la conductividad eléctrica.....	30
Tabla 10: Interpretación de los rangos de concentración de nutrientes en el suelo y los niveles de muestras superficiales para la mayoría de los cultivos agronómicos y forrajeros.....	33
Tabla 11: Pesos y Volúmenes para extractos	55
Tabla 12: Volumen de diluciones para curva de calibración	62
Tabla 13: Rampa de temperaturas usado para la digestión acidas de muestras vegetales.....	67
Tabla 14: Resultados pH muestras de agua.....	77
Tabla 15: Resultados pH muestras de suelo.....	78

Tabla 16: Resultados de conductividad eléctrica muestras de agua.....	79
Tabla 17: Resultados de conductividad eléctrica muestras de suelo	79
Tabla 18: Resultados Eh muestras de agua	80
Tabla 19: Resultados Eh muestras de suelo	81
Tabla 20: Tabla de lecturas por factor de corrección de temperaturas a 16 C° (-1.26)	81
Tabla 21: Cálculos con la metodología de Bouyoucos.....	82
Tabla 22: Resultados de texturas según la metodología de Bouyoucos	82
Tabla 23: Resultados de salinidad	83
Tabla 24: Concentración de Arsénico en Aguas (ppb)	84
Tabla 25: Valores Obtenidos del As aplicando Metodología	84
Tabla 26: Resultados de la concentración As total de las muestras de suelo.....	85
Tabla 27: Curva de Calibración de Fósforo	86
Tabla 28: Absorbancia de las muestras de suelo	86
Tabla 29: Concentración Fósforo en Volumen (ppm).....	87
Tabla 30: Concentración Fósforo en Peso (ppm).....	87
Tabla 31: Volumen titulado para la determinar el COT	88
Tabla 32: Resultados del porcentaje de COT en las muestras de suelo.....	89
Tabla 33: Resultados de la concentración As total de las muestras de hoja	90
Tabla 34: Resultados de la concentración As total de las muestras de tallo.....	90
Tabla 35: Resultados de la concentración As total de las muestras de grano de arroz	91
Tabla 36: Resultados de la concentración As total en muestras de la apiladora.....	91

Tabla 37: Arsénico total en hojas y tallos de planta de arroz en las provincias de
Guayas, Los Ríos y El Oro..... 92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama Eh-pH para especies inorgánicas de arsénico en el sistema As– O ₂ –H ₂ O a 25 °C y 1 bar de presión total.....	19
Figura 2: Tipos de Muestreo a) Aleatorio simple, b) Aleatorio estratificado, c) Sistemático Rejilla Rectangular, d) Sistemático Rejilla Polar	36
Figura 3: Transiciones.....	39
Figura 4: Proceso de Absorción Atómica	40
Figura 5: Elementos Básicos de un Instrumento de Absorción Atómica	42
Figura 6: Esquema de un arreglo de FIA típico. M: muestra, R: reductor (NaBH ₄), A: portador (HCl), BP: sistema de bombas peristálticas, VI: válvula de inyección, Ar: argón, Ri: rizo de Reacción, S: separador gas-líquido, At: atomización, D: desecho.....	44
Figura 7: Esquema de ICP-MS.....	45
Figura 8: Precipitación media anual de los últimos 30 años (1984-2015).....	48
Figura 9: Recolección de muestras de suelo, planta y agua inundación.....	49
Figura 10: Homogenización de la muestra compuesta, separación de granos y tallo	50
Figura 11: Recolección de muestras de agua en canal de riego	50
Figura 12: Muestras de Agua filtradas, envasadas y acidificadas para su conservación.	51
Figura 13: Secado de muestras de suelo	52
Figura 14: Muestras de suelo secas y separadas listas para su trituración.....	52
Figura 15: Muestras de suelo siendo trituradas con la ayuda de una licuadora.	53
Figura 16: Muestras de tallo y hojas de la planta separadas, lavadas y secadas.	54
Figura 17: Pesaje y homogenización del suelo para obtención de extracto.....	56

Figura 18: Filtrado para la obtención de extractos de suelo.....	56
Figura 19: Triangulo de texturas	60
Figura 20: Medición de los estándares para curva de calibración en FIAS.....	63
Figura 21: Curva de calibración obtenida.....	64
Figura 22: Medición de las 14 muestras de agua en FIAS.....	64
Figura 23: Muestras en reposo con HNO ₃ concentrado.....	66
Figura 24: Adición de 1 ml de peróxido de hidrógeno a las muestras.....	66
Figura 25: Rampas de temperatura programadas en la Plancha digestora Perkim Elmer SPE-50-48	67
Figura 26: Enfriamiento de muestras digestadas, para su posterior aforo.	68
Figura 27: Conservación de muestras en frascos de tapón rosca	68
Figura 28: Muestras de Suelo en Tubos Falcon	70
Figura 29: Muestras en Agitador Mecánico por 30 minutos.....	71
Figura 30: Filtración de muestras usando papel Whatman 42	71
Figura 31: Adición de la solución Reductora en las muestras	72
Figura 32: Curva de Calibración Fósforo	72
Figura 33: Muestras y blancos listos para ser medidos	73
Figura 34: Lectura de muestras en espectrofotómetro a 882 nm de longitud de onda	73
Figura 35: Adición de K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.166 M al suelo	75
Figura 36: Adición de H ₂ SO ₄ concentrado.....	76
Figura 37: Titulación con sulfato ferroso FeSO ₄ .7H ₂ O y cambio de color a verde claro.....	76

Figura 38: Correlaciones entre el arsénico total en agua de inundación y el arsénico total en el suelo con A, B) Arsénico en el grano de arroz, C, D) arsénico en la hoja, E,F) arsénico en el tallo G,H)	93
Figura 39: Correlación entre As total en tallo y grano de arroz	95
Figura 40: Correlaciones entre el arsénico total en el suelo con A, B) pH y Eh, C, D) P y COT, E,F) Salinidad y Conductividad G,H)	96

RESUMEN

Ecuador es uno de los principales consumidores de arroz en América del Sur. Sin embargo no existía información sobre Arsénico en dicho cultivo, aunque su presencia de manera natural en el suelo es originada por las características geomorfológicas, litológicas, hidrogeológicas y mineralógicas particulares de las diferentes zonas del país. Teniendo en consideración que este producto de consumo masivo, constituye una importante interface entre el medio ambiente y la salud. La presente investigación se destinó al estudio de las concentraciones de arsénico total en suelo agua y planta de arroz, así como determinar propiedades físico-químicas (COT, textura, fósforo, pH, salinidad, conductividad eléctrica, Eh) del suelo para determinar una relación entre ellas y la concentración de As en la planta de arroz. Se encontraron bajas concentraciones medias de arsénico total en el agua (0.00012 mg/kg) y granos de arroz recolectados en campo (0.186 mg/kg) con respecto a la norma nacional e internacional, además de concentraciones medias en suelo (3.302 mg/kg), arrocillo (0.260 mg/kg), polvillo de arroz (1.340 m/kg) y grano de arroz de la apiladora (0.301 mg.kg) que se encontraron por encima de los límites máximos permisibles. Finalmente los valores medios del arsénico total en hoja en la provincia de El Oro comparados con Los Ríos fueron cinco veces más altos y con Guayas el doble (0.561 mg/kg), mientras que concentraciones de arsénico total en tallo fueron iguales en Guayas y comparado con Los Ríos fue casi el doble (0.201 mg/kg).

Palabras clave:

- **ARROZ**
- **PROVINCIA EL ORO**
- **ARSÉNICO**
- **SUELO**
- **AGUA**

ABSTRAC

Ecuador is one of the main consumers of rice in South America. However, there was no information of Arsenic in crops, although its natural presence in the soil is originated by the particular geomorphological, lithological, hydrogeological and mineralogical characteristics of the different zones of the country. Bearing in mind that this product of mass consumption, constitutes an important interface between the environment and health. The present research was aimed at the study of total arsenic concentrations in soil, water and rice plant, as well as determination of physical and chemical properties in soil (TOC, texture, phosphorus, pH, salinity, electrical conductivity, Eh) and the relation between them and the concentration of As in the rice plant. Average concentrations of total arsenic in water (0.00012 mg / kg) and rice grains harvested in the field (0.186 mg / kg) were found with respect to the national and international standard, as well as mean soil concentrations (3,302 mg / kg), Rice bran (0.260 mg / kg), rice dust (1.340 mg / kg) and rice grain from the pestle (0.301 mg/kg) found above the maximum permissible limits. Finally, the mean values of total leaf arsenic in El Oro province compared to Los Ríos province were five times higher and Guayas province were twice as high (0.561 mg / kg), while total stalk concentrations were the same in Guayas and compared to Los Ríos was almost double (0.201 mg / kg).

Key words:

- **RICE**
- **PROVINCE EL ORO**
- **ARSENIC**
- **SOIL**
- **WATER**

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

La provincia de El Oro se encuentra ubicada en la zona de planificación 7 de SENPLADES, con un área aproximada de 5.879 km² con una población de 642.479 habitantes (INEC, 2010). El Oro tiene aproximadamente 457 mil hectáreas de tierra destinadas para el sector agropecuario lo que equivale al 4% de suelo agrícola del país, el cual está propuesto para la producción y sustento familiar. El suelo actualmente en esta provincia está siendo utilizada para cultivos como son el pasto con un 51% destinado para la ganadería, seguido por cultivos permanentes y transitorios 19%, así como montes y bosques 12%. (Ministerio de Coordinación de la Producción, Empleo y Competitividad, 2011)

En la actualidad existe un dominio de cultivos permanentes sobre los transitorios, El Oro se ha especializado en la producción del banano el 98% del total de la producción. De acuerdo con el Plan de Desarrollo Provincial de El Oro, actualmente, 3 de cada 5 kilos de banano que se exportan provienen de esta provincia. Pero el banano no es el único cultivo permanente que es de importancia en la provincia, tenemos el cacao y el café pero con porcentajes menores de producción (Ministerio de Coordinación de la Producción, Empleo y Competitividad, 2011)

Los cultivos transitorios que se destacan en la producción de El Oro son el arroz, maíz duro, frejol y el choclo. De estos productos el arroz es el más representativo para la provincia, con una producción anual 19.77 toneladas que representa el 1.3% de producción de arroz a nivel nacional, del cual el 82% se destina a la venta, mientras que la diferencia es para consumo personal (INEC, 2010) Esta producción de arroz se realiza en aproximadamente 5 mil hectáreas

las cuales se encuentran localizadas en los cantones de Arenillas, Santa Rosa y Machala (La Hora, 2016). La producción de arroz muchas veces es fuertemente afectada por plagas, las cuales son muy comunes cuando existen precipitaciones fuertes y constantes como es el caso de los inviernos, las inundaciones también promueven enfermedades fungosas, surgimiento de maleza y condiciones para la proliferación de caracoles que se alimentan cuando están por florecer las plantas y lo hacen durante los 30 primeros días de cultivo (Myriam A. Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias. El Comercio, 2012). El gobierno estimó que las plagas y el clima provocaron una reducción del 30% de la producción arrocería en la región litoral en el año 2014 (Banco central del Ecuador, 2014), generando graves problemas y pérdidas económicas a miles de personas que se dedican a esta actividad agrícola, por ello, es común que los agricultores de la zona utilicen herbicidas y plaguicidas para mantener la integridad de sus cultivos. El problema radica ya que muchos de estos agroquímicos significan un riesgo para la salud humana provocando problemas en la piel o inclusive muerte por envenenamiento. Los afectados no solo son las personas que manipulan esta clase de químicos, los mismos cultivos y el suelo donde son aplicados pueden ser fácilmente contaminados por los componentes existentes en estos productos. Los Herbicidas y plaguicidas contienen gran cantidad de compuestos nocivos como son los órgano-clorados, halogenuros, metales, entre otros. En la **Tabla 1** se describe algunos de los productos que contienen arsénico (ver **Anexo 1**) y que se encuentran restringidos en el Ecuador:

Tabla 1:
Compuestos a base de arsénico, Varios Números de Registro Chemical Abstracts Service (CAS)

Nombre Común	Grupo Químico	Acción Biosida	Ecuador uso restringido y razón de la restricción
Arsénico (CAS No. 7440-38-2).	Arsénico y sus derivados.	Insecticidas, fungicidas, herbicidas, molusquicidas, rodenticidas.	Ecuador (1985): Nocivo para la salud y porque ha sido prohibido en otros países.
Acido arsénico (CAS No. 7778-39-4).			
Ácido dimetilarsínico (DMA) (CAS No. 75-60-5).			
Ácido monometilarsónico (MMA) (CAS No. 144-21-8 sal disódica; 2163-80-6, sal monosódica).			
Arsenato de calcio (CAS No. 7778-44-1).			
Arsenato de sodio (CAS No. 7631-89-2).			
Arsenito de sodio (CAS No. 7784-46-5).			
Verde de París (complejo de cobre, CAS No. 12002-03-8).			

Fuente: (OPS, 2001)

Con el afán de conseguir un producto efectivo, muchas empresas a partir del siglo XX hicieron común el uso de compuestos inorgánicos y orgánicos arsenicales en estos productos con tal de poder eliminar la amenaza de las plagas (Barrachina, Carbonell , & Beneyto, 1995).

El uso inadecuado e indiscriminado de este tipo de productos han provocado el aumento de niveles de arsénico en suelos así como la disponibilidad de este elemento para las plantas, provocando condiciones fito-tóxicas para varios cultivos (Woolson, Axley, & Kearney, 1971). Las características fisicoquímicas del suelo afectan a la disponibilidad de As en la planta, el mismo que se acumula en la raíz (García, 2013). Existen dos clases de arsénico, el inorgánico y el orgánico, siendo el primero el más tóxico, sin embargo, los dos están presentes en el suelo, por lo que se considerará al As total, así como otros compuestos que son indispensables para el crecimiento de la planta, como es el caso del fosforo (Barrachina, Carbonell , & Beneyto, 1995).

En la naturaleza, el arsénico se encuentra de manera libre y combinado con gran cantidad de minerales. En promedio el contenido de arsénico en la corteza terrestre esta entre 1.5 y 2 mg/kg (N.A.S., 1977), sin embargo, su distribución no es homogénea. El arsénico se encontraba distribuido tanto en suelos, sedimentos, agua, aire y en organismos vivos mucho antes de que las actividades antropogénicas tuviesen un efecto sobre el mismo. Las principales fuentes naturales en el ambiente son la erosión de las rocas, la actividad volcánica y la combustión de materiales fósiles y de carbón debido a causas naturales (Lobos, 2003).

Las principales fuentes antropogénicas de arsénico son: minería, siderurgia, agricultura, silvicultura, plantas de tratamiento de combustibles fósiles, desechos urbanos y ganadería (Adriano, 2001; Cullen & Reimer, 1989; Fitz & Wenzel, 2002). La formulación de numerosos plaguicidas, fungicidas y biosidas utilizados para contrarrestar enfermedades en cultivos tanto agrícolas como forestales suelen contener arsénico (Leep, 1981). Así también algunos fertilizantes suponen su aporte de arsénico al suelo (Marschullar, 2000). Todo lo mencionado

anteriormente provoca una liberación del elemento al ambiente y puede enriquecer los suelos en arsénico suponiendo un riesgo elevado para la inocuidad de los alimentos.

Según Lobos (2003) la incorporación de arsénico en medios naturales por fuentes naturales y antropogénicas ocurre en razón de 60:40, debido a que este elemento es relativamente móvil y puede transportarse, el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC) lo considero como carcinógeno para los seres humanos, por ello resulta imprescindible disponer de metodologías analíticas capaces de determinar el arsénico total y conocer su mecanismo de acción.

La similitud entre el fósforo y el arsénico genera una competencia entre estos compuestos por ocupar los lugares de absorción en las partículas de suelo, para luego ser asimilados por las raíces de la planta (García, 2013) Es evidente que la contaminación por arsénico y otros metales pesados en plantas, no solo depende del uso de productos agroquímicos, también depende de las características del suelo como son el grado del pH, contenido total de carbono, origen litológico, conductividad y salinidad del suelo así como concentraciones de fosforo, hierro, aluminio y de la cantidad de materia orgánica disponible. La fito-toxicidad también depende de la sensibilidad del cultivo, por lo que el arsénico total del suelo existente de manera natural no representa con exactitud la disponibilidad del elemento para las plantas o su grado de toxicidad (Barrachina, Carbonell , & Beneyto, 1995)

1.2 JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA

Ecuador tercer exponente en la producción y consumo de arroz en América del Sur no cuenta con información acerca de los niveles de arsénico presentes en el medio suelo, agua y planta donde se produce este cultivo (Otero, 2016) En la presente investigación se pretende establecer una relación entre las concentraciones de As en el suelo, planta y grano para establecer el riesgo

por consumo a largo plazo del cultivo de arroz. El excesivo uso de productos agroquímicos nocivos en cultivos transitorios como el arroz al estar en contacto con el suelo y el agua pasaran a estar disponibles para las plantas contaminándolas. Los efectos por consumo a largo plazo del arsénico inorgánico As (III) y As (V) pueden causar lesiones de piel, diabetes, hipertensión y enfermedades cardiovasculares, las formas más comunes de arsénico orgánico como MMA y DMA son considerados menos tóxicos que el arsénico inorgánico, sin embargo han sido identificados como posibles promotores de cáncer (Jitaru, 2016) El Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC) en el año 2013 registra que el consumo de arroz anual per cápita es de 1,12 quintales (ESPAC, 2013) siendo un dato de interés que conlleva investigar las concentraciones de arsénico en el suelo donde se lo cultiva para así lograr descartar que dicho cultivo, agua y suelo presenten un contenido de arsénico por encima del límite considerado seguro. El Texto Unificado de Legislación Secundaria, Medio Ambiente (TULSMA), Anexo 1 y 2 para aguas de uso agrícola o de riego y calidad de suelo, muestra el límite máximo permisible de As total con valores de 0,1 ppm y 5 ppm respectivamente.(TULSMA,2014).

A partir de la información que antecede, resulta evidente la importancia que tiene el disponer de metodologías analíticas confiables y sensibles tanto para la identificación como para la cuantificación del arsénico total y su relación con variables ambientales como: pH, conductividad eléctrica, salinidad, Potencial Redox (Eh) además de contenidos de fósforo y carbono orgánico total existentes para la problemática de la presente investigación.

Esta investigación es de suma importancia ya que es necesario determinar los niveles de arsénico que puedan estar presentes en esta zona de producción arroceras, la cual es destinada para el consumo nacional.

1.3 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

En el Ecuador la presencia de arsénico natural en el suelo es originada por las características geomorfológicas, litológicas, hidrogeológicas y mineralógicas particulares de las diferentes zonas en el país. La forma más abundante del arsénico en la naturaleza es arsenito, el mismo que se encuentra normalmente en depósitos sedimentarios (Carbonell, 1995) En la provincia de El Oro, principalmente en los cantones Arenillas y Santa Rosa según el Instituto Espacial Ecuatoriano (IEE) existen suelos franco arcillosos, no salinos con un pH practicante neutro, provenientes de depósitos aluviales, coluviales, salinos y sedimentos marinos. Considerando la geomorfología de la zona de estudio, podemos observar que las condiciones naturales para la presencia de As son bajas, sin dejar de lado la posibilidad de que esta zona se encuentre libre de este metaloide. También existe la posibilidad de la presencia de arsénico por la actividad antropogénica debido al uso de plaguicidas, fungicidas y biosidas. El uso de estos productos en las épocas de invierno se estima es mayor ya que es la época ideal para la proliferación de plagas y enfermedades fungosas lo que conlleva al uso excesivo de dichos compuestos con el fin de evitar pérdidas económicas en los agricultores del cultivo de arroz.

Teniendo en cuenta que los alimentos constituyen una importante interface entre el medio ambiente y la salud, así como una frecuente vía de exposición, la presente investigación se centrara en el estudio de las concentraciones de arsénico total en suelo y agua destinados a cultivos de arroz. Para ello se llevara a cabo la determinación de arsénico total mediante el uso de técnicas analíticas de extracción por reflujo, absorción atómica e ICP, por otra parte el uso de espectrometría y métodos de titulación para el fosforo y carbono orgánico total respectivamente, además se identificarán los niveles de pH, conductividad eléctrica, salinidad y Eh a través de electrodos con el multiparamétrico y su relación existente con el arsénico.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinar la concentración de Arsénico total en suelo, agua y planta destinadas a cultivos de arroz en el Ecuador (cultivados en las cuencas de los ríos Zarumilla y Santa Rosa), relacionando las concentraciones encontradas con variables ambientales (pH, Conductividad Eléctrica, Salinidad, Eh y Textura) y los contenidos de Fósforo y Carbono Orgánico Total (COT) existentes.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la concentración de Arsénico total en suelo, agua y planta destinados a cultivos de arroz de consumo, en las cuencas de los Ríos Zarumilla y Santa Rosa.
- Relacionar el contenido de Arsénico total con el pH, Conductividad Eléctrica, Salinidad, Eh y Fósforo, Carbono Orgánico Total (COT) y Textura en el suelo de la zona de estudio.
- Elaborar mapas de distribución espacial de concentraciones de Arsénico total en la zona de estudio, utilizando herramientas geoespaciales.

1.5 METAS

- Un mapa de las concentraciones de Arsénico total en suelo, agua y planta de la zona de estudio.
- Un mapa de distribución espacial de los puntos de muestro.
- Una Geodatabase recopilando información geográfica cuantitativa y cualitativa de los resultados obtenidos en campo.
- Métodos de analíticos para Arsénico en muestras de suelo agua y planta.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 HISTORIA Y EL ARSÉNICO

Los compuestos de arsénico son uno de los elementos más tóxicos para la salud humana, por ello fue conocido como uno de los venenos más famosos de la historia. La palabra arsénico proviene de su raíz griega arsenikon, el cual se le fue dado en la Edad Media, que significa potente, viril aunque también puede derivarse del persa az-zarnikh, que significa amarillo u otro (Muñoz, 2012). Los primeros usos del arsénico datan de la Edad de Bronce, cuando se descubrió que la dureza de los metales aumentaba si se los fundía con este compuesto, pero a partir del año 2500 a.C. el arsénico fue remplazado por el estaño, a pesar que la dureza de esta nueva fundición era inferior a la anterior, se hizo el cambio, posiblemente el motivo fue por la gran toxicidad de los vapores liberados por el arsénico en estos proceso de fundición (Muñoz, 2012).

También existen registros del uso del arsénico en otras civilizaciones de la antigüedad como fueron los griegos, los romanos, asirios y los egipcios, los cuales emplearon al arsénico en pinturas, cosméticos y pigmentos. Ellos utilizaron los compuesto de arsénico y azufre oropimente (As_2S_3) y rejalgar (As_2S_2), también conocidos como arsénico amarillo y rojo, respectivamente (Muñoz, 2012). Incluso algunos alquimistas de estas épocas utilizaban al arsénico amarillo para hacerlo pasar por oro, este fue el motivo de muchas persecuciones a estos hombres a lo largo de los siglos.

En el siglo XVI, Paracelso introdujo el arsénico y sus compuestos en la medicina, por lo que es considerado responsable de muchos envenenamientos por arsénico como consecuencia del uso indiscriminado de sus compuestos como medicamento (Muñoz, 2012). En el siglo XIX y

principios del XX, el arsénico fue utilizado con fines criminales, en especial el óxido de arsénico (III), también conocido como “arsénico blanco”, ya que era fácil de adquirir y el envenenamiento era difícil de diagnosticar, porque era necesario detectar cantidades muy pequeñas en el cadáver. Pero como lo habíamos mencionado al principio el arsénico es uno de los veneno más famoso a lo largo de la historia ya que este fue empleado por Mitrídates; en el siglo I a.C., también fue el utilizado por Locusta la envenenadora de Nerón, así mismo fue el principal componente de la “cantarella” de los Borgia; el de las mezclas empleadas por la Voisin en la corte del Rey Sol; y del Acqua Toffana de las matronas sicilianas (Muñoz, 2012).

En 1836, el químico inglés James Marsh, desarrolló un método analítico eficaz y preciso que permitía detectar pequeñas cantidades de arsénico en cadáveres, lo que redujo drásticamente los casos de asesinatos por envenenamiento usando arsénico. En su metodología utilizada el analizaba la muestra haciéndola reaccionar con ácido sulfúrico y arseniuro de cinc, dando lugar a la correspondiente arsina, para luego descomponerla en tubos de ensayo en donde aparecían unas pequeñas manchas perfectamente identificables (Marsh, 1836). Años más tarde el químico y médico español Orfila realizó un postulado el cual fue fuertemente criticado en la época, ya que él decía que en el cuerpo humano existía una cierta cantidad de “arsénico natural”. En la actualidad se sabe que el cuerpo humano si tiene un contenido natural de arsénico el cual es de 3 a 4 mg, cantidad que aumenta con la edad, sin embargo todavía se desconoce a ciencia cierta la función de este metal en nuestro organismo (Mandal, Ogra, & Suzuki, 2001).

A pesar de sus propiedades tóxicas, el arsénico y sus compuestos también se han usado con fines terapéuticos. A comienzos del siglo XX, se descubrió el uso medicinal más espectacular de un compuesto de arsénico, el Salvarsan, desarrollado por Ehrlich y Hata, y que fue usado con éxito en pacientes con sífilis y la enfermedad del sueño en África. El Salvarsan es un compuesto orgánico de arsénico, la arsfenamina, que fue un éxito único en el tratamiento de la sífilis, pero así mismo presentaba graves efectos secundarios, como dermatitis, daños en el nervio óptico,

sordera y gangrena de las extremidades. El Salvarsan fue sustituido por la penicilina en el tratamiento contra la sífilis, aunque no contra la enfermedad del sueño, por ello este compuesto sigue siendo utilizado en la actualidad como la única medicina válida (Muñoz, 2012).

2.2 ARSÉNICO EN EL ECUADOR

A nivel local se realizó una investigación en las provincias del Guayas y Los Ríos siendo Ecuador tercer exponente en la producción y consumo de arroz en América del Sur. Se llevó a cabo una amplia recolección de muestras de agua, suelo y plantas de arroz y arroz comercial estos últimos obtenidos en supermercados locales. Se analizaron muestras de agua para determinar propiedades físico-químicas y las concentraciones de arsénico disuelto, además se analizaron muestras de suelo para determinar carbono orgánico total (COT), textura, Fe total y oxihidroxidos de Fe (FeOx), arsénico total (As Total) y la fracción biodisponible (As_{ME}). La planta de arroz fue analizada por separado para determinar la concentración de arsénico total (As Total), inorgánicos (As_i) y el arsénico orgánico. Concentraciones de arsénico en el agua fueron ($< 10 \mu\text{gL}^{-1}$) y en suelo ($4,48 \pm 3 \text{mgkg}^{-1}$). El As total en el grano de arroz se encontró dentro del rango normal ($0.042\text{-}0.125 \text{mgkg}^{-1}$ peso seco, peso seco) con respecto a las hojas fue menor ($0.123\text{-}0.286 \text{mg kg}^{-1}$ ps) y tallo ($0.091\text{-}0.201 \text{mgkg}^{-1}$ ps). El FeOx, As Total y As_{ME} en el agua de inundación no se correlacionaron con As Total en las plantas. Sin embargo las concentraciones de arsénico en los tallos y las hojas se correlacionaron en forma lineal con As Total en el suelo y el agua de inundación. Los resultados al parecer indican que las concentraciones altas en agua y suelo o en tallo de arroz no necesariamente influyen en la acumulación de arsénico en el grano. La forma inorgánica del arsénico (As_i) fue dominante ($>80\%$) en todas las partes de la planta de arroz (Otero, 2016).

2.3 EL ARSÉNICO EN EL MEDIO AMBIENTE

En la naturaleza, el arsénico se encuentra de manera libre y combinado con gran cantidad de minerales. En promedio el contenido de arsénico en la corteza terrestre esta entre 1.5 y 2 mg/kg (N.A.S., 1977), sin embargo, su distribución no es homogénea. El arsénico se encontraba distribuido tanto en suelos, sedimentos, agua, aire y en organismos vivos mucho antes de que las actividades antropogénicas tuviesen un efecto sobre el mismo. Las principales fuentes naturales en el ambiente son la erosión de las rocas, la actividad volcánica y la combustión de materiales fósiles y de carbón debido a causas naturales (Lobos M., 2003).

Las principales fuentes antropogénicas de arsénico son: minería, siderurgia, agricultura, silvicultura, plantas de tratamiento de combustibles fósiles, desechos urbanos y ganadería (Adriano, 2001; Cullen & Reimer, 1989; Fitz & Wenzel, 2002). La formulación de numerosos plaguicidas, fungicidas y biosidas utilizados para contrarrestar enfermedades en cultivos tanto agrícolas como forestales suelen contener arsénico (Leep, 1981) Así también algunos fertilizantes suponen su aporte de arsénico al suelo (Marschullar, 2000).

2.3.1 Agua.

Por razones geológicas naturales, las aguas de origen volcánico en ciertas zonas del mundo, y que pueden consumir algunas poblaciones, contienen altas concentraciones de arsénico inorgánico, en aguas naturales el arsénico se encuentra generalmente como arsenitos y arseniatos dependiendo de las condiciones redox, Ph y la actividad biológica. (Sharma & Sohn, 2009).La concentración de arsénico en aguas puede variar dependiendo de la fuente y de las propiedades geoquímicas y los niveles de concentración del suelo, este metaloide bajo condiciones naturales se encuentra en aguas subterráneas en mayores concentraciones resultado de las interacciones agua-suelo y la mayor capacidad de movilización y acumulación que presenta el arsénico en

acuíferos, debido a unas condiciones físicas y geoquímicas favorables. (Smedley & Kinniburgh, 2002). Debido a valores de PH característicos de aguas subterráneas (6,5-8,5) el arsénico presenta una elevada capacidad de movilización. En los cuerpos de agua las concentraciones de arsénico se encuentran en un rango de 0,1-0,8 mg L⁻¹, pudiendo alcanzar valores de 2 mg L⁻¹ en función de la litología de la cuenca, drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera y vertidos urbanos o industriales. Así también se pueden encontrar concentraciones de arsénico elevadas en áreas de clima árido o como resultado de aportes naturales procedentes de fuentes geotérmicas (García, 2013).

2.3.2 Suelo.

El suelo es una parte fundamental de los ecosistemas terrestres, las concentraciones naturales de arsénico en el son típicamente de 0,1 a 40 partes por millón (ppm), con una concentración media de 5 a 6 ppm. (Lesikar et al, 2004). Al rededor del 60% de arsénico se encuentra como arseniato y el 20% como arsenito y arsénico elemental el 20% restante son compuestos de azufre. El arsénico en suelos que no han sido alterados por el hombre tiene concentraciones comprendidas entre 1 y 40 mg kg⁻¹, en sedimentos los niveles naturales de arsénico se encuentran por debajo de 10 mg kg⁻¹ no obstante por la actividad del hombre como el uso de fertilizantes, pesticidas, combustión de carburantes, incluso las características geológicas y climáticas de la zona la concentraciones de arsénico pueden aumentar sus niveles en el suelo hasta $2,5 \cdot 10^5$ mg kg⁻¹ (Mahimairaja, Bolan, Adriano, & Robinson, 2005). Las especies de arsénico que predominan en suelos y sedimentos son As(III) y As(V), donde el estado de oxidación depende de las condiciones redox y del pH. (Zhao, Ma, Meharg, & McGrath, 2009). Los arseniatos de hierro y aluminio son los compuestos que predominan en suelos ácidos y son menos solubles que los arseniatos de calcio que mayoritariamente se encuentran en suelos alcalinos y calcáreos (Mandal, Ogra, & Suzuki, 2001).

2.3.3 Planta.

Es importante considerar la protonación y la disociación de las especies de arsénico ya que son influenciadas por el PH, porque estos procesos definen las cargas características de las moléculas que están fuertemente influenciados en el transporte a través de las membranas biológicas de las celular de las plantas. El arseniato tiene un constante de disociación baja, siendo pKa1 y pKa2 2.2 y 6.97 respectivamente. Bajo el rango normal del PH encontrado en los suelos o en las células de las plantas típicamente 5 y 8, el arseniato es disociado y es predominante como $(H_2AsO_4)^-$ y $(HAsO_4)^{2-}$. Por el contrario el arsenito en su mayoría es no disociado y presenta moléculas neutras de ácido arsenioso debido a su alta pKa1 de 9.2 tanto las formas neutras y disociadas de DMA con pKa1 de 6.1 y MMA con pKa1 de 4.2 están presentes aunque por estar disociada la forma MMA será mayor su disponibilidad (Carbonell, 1995)

El tipo de suelo es una variable indispensable para la disponibilidad del arsénico en la planta, así como la especie de la planta, aunque en general la especies inorgánicas de arsénico son las mayoritarias en plantas terrestre (Francesconi & Kuehnelt, 2001). El uso de suelos y aguas de riego con elevados contenidos de arsénico pueden generar altas concentración de este metal en vegetales, cereales y otros productos agrícolas. En general, las plantas y vegetales que crecen en suelos no contaminados presentan contenidos medios de arsénico de 0,02 mg/kg (Schoof, 1999), siendo el arroz una excepción, ya que puede contener entre 0,03 y 1 mg/kg de arsénico (Pizarro, 2003).

2.3.3.1 Fitotoxicidad.

La fitotoxicidad del arsénico se determinada por su forma química presente en el suelo, en donde el arsenito es más fitotóxico que el arseniato (Carbonell, 1995). De igual manera estas especies inorgánicas pueden convertirse en especies orgánicas gracias a microorganismos presentes en el suelo, pasando de arsenito y arseniato a ácido monometilarsónico y

dimetilarsínico, siendo estas últimas menos tóxicas debido a su tendencia a ser volatilizarse y a no acumularse en las plantas (Abedin, Meharg, & Feldmann, 2002)

El arseniato y el arsenito son tóxicos para el metabolismo celular. El arseniato, siendo un análogo químico de fosfato, puede reemplazar fosfato en muchas reacciones bioquímicas (Hughes, 2002). El arseniato puede reaccionar con adenosina di fosfato (ADP) a formar ADP-arseniato, esta molécula al ser inestable se hidroliza fácilmente debido a la longitud de enlace de As-O a P-O (Hughes, 2002). Mientras que el arsenito difiere del arseniato, debido a su alta afinidad con los grupos tiol (-SH), el arsenito reacciona fácilmente con compuestos que contienen tiol, tales como el ácido lipoicoditiol. El ácido lipoico forma algunas enzimas oxidantes de las plantas (Chen, 2010; Hughes, 2002).

(Panaullah, et al., 2009) Investigaron el efecto de la acumulación de arsénico en el suelo en la producción de arroz. Ellos mostraron que a medida que la concentración de arsénico en el suelo aumentaba de 10 a 70 mg/ kg, la producción del grano disminuyó hasta en un 66 %. El nivel de arsénico que provocó pérdida en la producción de arroz, fue causado por la elevada capacidad de movilización de este metal, proporcionado por las condiciones inundables y anaeróbicas en las que se cultiva el arroz (Abedin, Meharg, & Feldmann, 2002)

El agua no es la única variable que aumenta la disponibilidad del arsénico, la textura también es una de ellas. Los suelos con texturas gruesas contaminados con arsénico provocan una reducción en el crecimiento de varias plantas incluyendo el algodón, soja y arroz, a diferencia de los suelos con texturas finas que no generan problemas de toxicidad (Woolson, 1973a). Otra variable a tener en cuenta es el potencial redox (Eh) del suelo. Su efecto se demuestra por ejemplo, en el caso del cultivo de arroz, donde las condiciones reductoras en las cuales crece esta planta pueden hacer más disponible al arsénico, de igual manera pueden reducir el arseniato a arsenito, que es la forma más tóxica (Carbonell, 1995) (Reed & Sturgis, 1936).

La solubilidad del arsénico en el suelo también es afectada por los cambios en el pH, en donde su movilidad incrementa en suelos ácidos (pH menores a 5) no obstante se ha determinado que el As es asimilado por plantas con mayor facilidad con pH alcalinos (Fu, Chen, Bi, He, Ren, & Xiang, 2011). Por otro lado el contenido de la materia orgánica también interviene en la solubilidad del As en la planta, ya que al aumentar incrementa la disponibilidad del metal. (Fu, Chen, Bi, He, Ren, & Xiang, 2011) (Batista, Souza, & Souza, 2011)

Otra de las razones por las que la disponibilidad del arsénico aumenta, es por la reducción de algunos óxidos de hierro en donde el fósforo desplaza y libera al arsénico en el suelo dejándolo libre. (Cummings et al, 1999). Existe una serie de antecedentes que indican que el arseniato compite con el fosfato en su absorción, en cierta variedad de especies: angiospermas, musgos, líquenes, hongos y bacterias (Meharg & Macnair, 1990). El fósforo disponible es el fertilizante que más influencia tiene en la toxicidad del arsénico (Woolson, 1972). Lepp en 1981, concluyó diciendo que la adición de fósforo desplaza al arsénico, disminuyendo la toxicidad para muchos cultivos.

2.3.3.2 Presencia del Arsénico en alimentos.

El arsénico se encuentra presente en la mayoría de los alimentos, pero dependiendo del alimento su concentración varía. En alimentos de origen terrestre las concentraciones del total del arsénico son comúnmente bajas por lo que su contenido de arsénico inorgánico al igual es bajo. Sin embargo, el arroz es una excepción ya que contiene concentraciones de arsénico inorgánico considerables (0.1 mg-0.4 mg de arsénico/kg de masa seca) en muchos casos son más altas. En alimentos de origen marino el contenido de arsénico total e inorgánico es elevado (normalmente 2 mg- 60 mg de arsénico /kg de masa seca) y (<0.2 mg de arsénico/ kg de masa seca) respectivamente (FAO, 2011).

Se han realizado estudios donde los contenidos de arsénico total en el rábano y zanahoria en suelos y aguas de riego altamente contaminadas fueron $(167 \pm 5 \mu\text{g/kg})$ y $(121 \pm 2 \mu\text{g/kg})$ (Cano, 2014).

2.3.3.2.1 Presencia del Arsénico en el arroz.

Una de las causas principales de la acumulación de As en la planta de arroz es la manera en que se cultiva; este cereal es cultivado en condiciones anaerobias que suponen una elevada disponibilidad del As para las plantas, los suelos inundados son el ambiente propicio para el crecimiento del arroz. El arsenito As (III) es la forma más predominante, mientras que el arseniato As (V), DMA y MMA se encuentran en cantidades reducidas. El arsenito As (III) por ser la especie más móvil tiene un alto transporte hacia el interior de las raíces, a diferencia de DMA y MMA su transporte es más bajo. Las plantas de arroz adaptadas completamente a medios anaerobios oxigenan su rizosfera mediante la formación hidróxidos de hierro. La formación de hidróxidos de hierro está condicionada por la presencia de fosforo, hay un incremento en la formación de hidróxidos de hierro conforme disminuye la concentración de fosforo. Los hidróxidos de hierro son los encargados de atrapar el As, conforme aumente la cantidad de As atrapado con los hidróxidos de hierro habrá menos concentración de As en otras partes de la planta. Otro factor que determina la cantidad As en la planta es la variedad de arroz (Cano, 2014).

La forma de cultivo de este cereal es la clave en el contenido de arsénico debido a que la inundación de suelos hacer más disponible el As cuando las plantas absorben el agua y de esta forma llega a las partes comestibles. La disponibilidad del As depende de la manera en que se lo cultive, del arsénico presente en el agua de riego y de la presencia y naturaleza de la especiación de As en el agua de cocción (Cano, 2014).

2.4 FORMAS QUÍMICAS DE ARSÉNICO

Los compuestos de arsénico pueden ser orgánicos e inorgánicos, a continuación detallaremos algunos de ellos con algunas de sus propiedades químicas y nomenclatura, ver Tabla 3. Los compuestos inorgánicos son los más tóxicos de las especies de arsénico, a su vez pueden ser tri o pentavalentes, suelen presentarse como aniones o en disolución. El ácido arsénico (forma pentavalente) y el arsenioso (forma trivalente) son especies termodinámicamente estables bajo condiciones oxidantes y reductoras, respectivamente. Sin embargo, el predominio de una de las formas no implica por supuesto la no existencia de la otra (Carbonell, 1995)

Los compuestos orgánicos pueden ser formas metiladas, como ácido monometilarsónico (MMA(V)), ácido dimetilarsínico (DMA(V)), óxido de trimetilarsina (TMAO) e ión tetrametilarsonio (TETRA), o compuestos orgánicos más complejos, como la arsenobetaína (AsB), arsenocolina (AsC), arsenoazúcares, arsenolípidos y compuestos de base proteica, como metalotioneínas o fitoquelatinas (García, 2013). Las especies inorgánicas son las formas de mayor abundancia en la naturaleza, que dan lugar a las diferentes formas orgánicas a través de procesos de biotransformación. Sin embargo, la forma química predominante en un determinado medio dependerá no solo de las condiciones de acidez, sino también de las condiciones redox (Smedley & Kinniburgh, 2002). En la Figura 1 se muestra el diagrama Eh (potencial redox) -pH para las especies inorgánicas de arsénico en disolución acuosa.

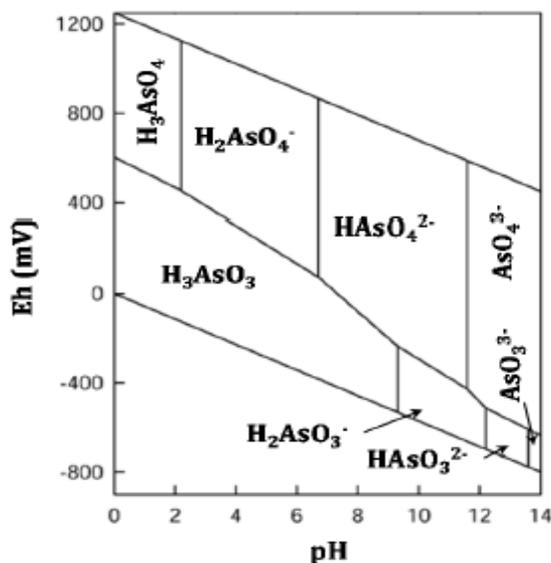


Figura 1: Diagrama Eh-pH para especies inorgánicas de arsénico en el sistema As–O₂–H₂O a 25 °C y 1 bar de presión total.

Fuente: (Smedley & Kinniburgh, 2002)

En un medio aerobio, el estado de oxidación dominante es la forma oxidada As (V), donde la forma neutra o básica (H_3AsO_4) predomina solo en medios muy ácidos ($\text{pH} < 2$), por lo que generalmente se encuentra como mono y di hidrógeno arseniato (H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-}), a valores de pH entre 2 y 11. Sin embargo, el As (III), predominante en medios acuosos reductores, existe en forma básica (H_3AsO_3) en un amplio intervalo de pH (hasta valores de pH alrededor de 9) (García, 2013). Pero en medios fuertemente reductores, algunas especies de arsénico son capaces de formar el correspondiente hidruro volátil o arsina (Raab & Feldmann, 2005).

Tabla 2:
Nomenclatura de diversos compuestos, orgánicos e inorgánicos, del arsénico en diferentes medios ambientales.

Formas comunes de Arsénico			
Medio		Nombre	Fórmula
Suelo	Formas inorgánicas	Ácido ortoarsénico, ácido arsénico.	H_3AsO_4
		Ácido ortoarsenioso, ácido arsenioso.	H_3AsO_3
		Sulfuro de arsénico (III), trisulfuro de arsénico.	As_2S_3
	Formas orgánicas	Ácido dimetilarsónico, ácido cacodílico (MMA).	$(CH_3)_2AsO(OH)$
		Ácido monometilarsónico (DMA).	$CH_3AsO(OH)_2$
Ácido monometilarsónico disódico (DSMA).		$CH_3Na_2AsO(OH)_2$	
Agua	Formas inorgánicas	Ácido ortoarsénico, ácido arsénico.	H_3AsO_4
		Ácido ortoarsenioso, ácido arsenioso.	H_3AsO_3
Animal, vegetal, productos agrícolas o Gas	Formas orgánicas	Ion tetrametilarsonio (TMA ⁺).	$(CH_3)_4As^+$
		Óxido de trimetilarsina (TMAO).	$(CH_3)_3AsO$
		Trimetilarsina.	$(CH_3)_3As$
		Metilarsina.	CH_3AsH_2
		Dimetilarsina.	$(CH_3)_2AsH$
		Arsenocolina (AC).	$(CH_3)_3As^+ CH_2CH_2OH$
		Arsenobetaína (AB).	$(CH_3)_3As^+ CH_2COO^-$
		Roxarsone.	$C_6AsNH_6O_6$
Arroz	Formas inorgánicas	Ácido ortoarsénico, ácido arsénico.	H_3AsO_4
		Ácido ortoarsenioso, ácido arsenioso.	H_3AsO_3
	Formas orgánicas	Ácido metilarsínico, ácido metanoarsónico. (DMA)	$CH_3AsO(OH)_2$
		Ácido dimetilarsónico, ácido cacodílico (MMA).	$(CH_3)_2AsO(OH)$

Fuentes: (WHO, 1981; Carbonell, 1995 y Litter, 2009)

2.5 PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DEL ARSÉNICO

El arsénico es un elemento natural por su posición en la tabla periódica presenta tanto características de los metales como de los no metales (metaloide), además de un comportamiento químico similar al del fósforo que implica la toxicidad tanto a nivel edáfico como en las plantas. Por su electronegatividad y energía de ionización predominan las características de no metal y forma más fácilmente aniones que cationes., pertenece al grupo V-A de la tabla periódica, de número atómico 33 y peso atómico 74.92 (Moreno, Recuperación de suelos mineros contaminados con arsénico mediante fitotecnologías., 2010). Los estados de oxidación del As más comunes son 0,+3 y +5.El arsénico se suele unir covalentemente con la mayoría de metales y no metales y puede formar parte de moléculas orgánicas estables (Barán, 1995).

2.6 TOXICIDAD

La toxicidad del arsénico depende del estado de oxidación, estructura química y la solubilidad en el medio biológico, donde las especies inorgánicas son mucho más tóxicas que las orgánicas debido a su rápida capacidad de absorción y alta solubilidad en medios biológicos. En relación con esto las formas trivalentes son más tóxicas que las pentavalentes; la escala de toxicidad del arsénico decrece en el siguiente orden:

Arsina (H_3As) > As^{+3} inorgánico (arsenito) > As^{+3} orgánico > As^{+5} inorgánico (arseniato) > As^{+5} orgánico > compuestos arsenicales y arsénico elemental.

El arsénico trivalente es capaz unirse a los grupos sulfhidrilo (-SH) e interrumpir funciones enzimáticas esenciales generando efectos negativos en la salud humana, por otro lado el arsénico pentavalente puede reemplazar al fósforo privando a la célula de energía. El arsénico se acumula y afecta a casi todos los órganos, tejidos y sistemas en los humanos su efecto tóxico se conoce

como arsenicosis que depende de la cantidad del metaloide ingerida, no obstante el arsénico tiene también efectos positivos en el uso de ciertos tratamientos del cáncer (García, 2013).

La concentración máxima de arsénico permitida por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la EPA en aguas para consumo humano es de 10 ppb aunque en algunos países como la India o Bangladesh se permite un valor máximo de 50 ppb (Mudhoo, Sharma, Garg, & Tseng, 2011). Sin embargo, en la mayoría de los países no existe un nivel máximo permitido aplicado a los productos alimenticios, la Organización de las Naciones Unidas para La Agricultura y la Alimentación (FAO) y la OMS recomiendan no superar una ingesta máxima tolerable diaria de 150 μg de arsénico inorgánico para un adulto de 70 kg de peso (WHO, 1989).

Las concentraciones de As total en muestras de arroz a nivel sudamericano, ver **Tabla 3**, oscilan entre 0,266 y 0,596 ppm (Torres, 2011). Estos valores se han cuantificado en muestras de Argentina, Bolivia, Uruguay y Brasil, en donde es posible observar que la concentración de As es más elevada en arroz integral que en arroz blanco, así que las concentraciones medias superan el límite permitido para el arroz pulido (0.2 ppm) según la Norma General del Codex para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos (CODEX STAN 193-1995, 2015). En base a estos valores y desde el punto de vista de la evaluación del riesgo, las autoridades deben emitir controles y regulaciones de comercialización o consumo (Torres, 2011).

Tabla 3:
Concentraciones de As total en arroces latinoamericanos crudos.

Países	As total (mg/kg)		
	Arroz blanco	Arroz blanco pulido	Arroz Integral
Argentina	0,372	0,301	0,312
Bolivia	0,305	0,220	0,392
Uruguay	0,411	0,373	0,596
Brasil	0,280	-	-

Fuente: (Torres, 2011).

Tabla 4:
Sintomatología Por Consumo a Largo Plazo de Arsénico Inorgánico.

Síntomas	Descripción
SÍNTOMAS GASTROINTESTINALES	Es característica la gastroenteritis hemorrágica (el trióxido de As es cáustico y se adhiere a la mucosa gástrica), aunque también puede aparecer simplemente náuseas, vómitos, olor a ajo en el liento, dolor abdominal y diarrea acuosa.
DIABETES	La exposición crónica al arsénico puede causar diabetes mellitus, también conocida como diabetes tipo 2
EFFECTOS SOBRE LOS RIÑONES	La acción del As en capilares, túbulos y glomérulos renales puede ocasionar daño grave en todos ellos. Los glomérulos son los primeros en ser atacados y surge proteinuria.
EFFECTOS SOBRE LA PIEL	A corto plazo, muchos arsenicales poseen un

	<p>efecto vesicante en la piel, que ocasiona necrosis y esfacelo. El consumo prolongado de As también causa hiperqueratosis, en particular en las palmas de las manos y las plantas de los pies, así como hiperpigmentación en el tronco y las extremidades.</p>
<p>EFFECTOS CARDIOPULMONARES</p>	<p>Dosis pequeñas de As inorgánico inducen vasodilatación leve, lo cual puede ocasionar edema oculto, ante todo en la cara. Dosis mayores incitan la dilatación capilar. También puede haber trasudado de plasma y una importante disminución del volumen intravascular. La exposición a largo plazo ocasiona gangrena de las extremidades, en particular de los pies</p>
<p>EFFECTOS NEUROLÓGICOS</p>	<p>Puede producirse típicamente delirio, desorientación, agitación, encefalopatía, convulsiones, disestesias dolorosas, debilidad muscular, parálisis, insuficiencia respiratoria neuromuscular y coma.</p>
<p>TOXICIDAD SANGUÍNEA</p>	<p>Los arsenicales inorgánicos afectan la médula ósea y alteran la composición celular de la sangre. En la evaluación hematológica suele advertirse anemia, con leucopenia leve o moderada, también puede haber eosinofilia.</p>
<p>TOXICIDAD HEPÁTICA</p>	<p>Los arsenicales inorgánicos, y diversos arsenicales orgánicos hoy obsoletos, son particularmente hepatotóxicos, y producen infiltración adiposa, necrosis central y cirrosis. El daño puede ser leve o tan grave que el sujeto fallezca.</p>

EFFECTOS CARCINOGENICOS	En los humanos, la ingesta crónica de arsénico puede provocar cánceres de hígado, piel, pulmón, próstata, riñones y vejiga.
OTROS SÍNTOMAS	Se ha descrito la aparición de líneas blancas en las uñas (líneas de MeesAldrich) meses después de la intoxicación. También es posible observar pancitopenia, rabdomiólisis, aplasia medular o pérdida del cabello.

Fuente: (Serrano & Vargas, 2005)

Tabla 5:
Exceso de riesgo de cáncer de por vida para el consumo de arroz por país.

	Consumo de arroz pulido (g/D).	Contenido medio de AS en arroz (mg/kg).	Ingesta de arroz con As inorgánico por país (µg/D).	Consumo diario de 100 g de arroz con As inorgánico.	Tasa (por 10000) de incremento de cáncer por consumo de arroz por país.	Tasa (por 10000) de incremento de cáncer por 100 g diarios de consumo de arroz.
Bangladesh	445	0,081	36,2	8,1	22,1	5
China	218	0,109	23,7	10,9	15,2	7
India	192	0,059	11,3	5,9	6,9	3,6
Italia	17	0,071	1,2	7,1	0,7	4,3
USA	24	0,088	2,1	8,8	1,3	5,4

Fuente: (Meharg, et al., 2009)

Tabla 6:
Niveles máximos permitidos de arsénico en los alimentos, para los pueblos República Popular de China.

Alimento	As total (mg/kg)	As inorgánico (mg/kg)
Arroz		0,15
Harina		0,1
Otros granos		0,2
Vegetales		0,05
Frutas		0,05
Carne		0,05
Huevos		0,05
Leche pura		0,25
Leche fresca		0,05
Frijoles		0,1
Vinos		0,05
Pescados		0,1
Algas		1,5
Mariscos		0,5
Otros productos de mar		0,5
Aceites y grasas	0,1	
Pulpas y jugos de frutas	0,2	
Cacao y chocolate	0,5	
Otros productos de cacao	1	
Azúcar	1	

Fuente: (USDA, 2006)

Tabla 7:
Niveles máximos permitidos de arsénico y otros elementos en algunos alimentos, para Ecuador.

Límites máximos de contaminantes permitidos (mg/kg).						
Alimento	As	Cd	Pb	Fe	Cu	Hg
Arroz	0,1	0,4				
Aceites de arroz	0,1		0,1	1,5	0,1	
Sal	0,5	0,5	2		2	0,1
Granolas		0,1	0,2			
Espicias y condimentos	1		2			

Fuente: (NTE INEN 23, 57, 269, 1234 2532, 2595)

2.7 VARIABLES EDÁFICAS

El medio físico se lo puede considera como un sistema de interrelaciones heterogéneas que poseen característica esenciales que describen a dicho medio, las cuales varían de un lugar a otro. Esta variabilidad espacial y las relaciones que presentan entre sí, son indispensables para el estudio de cualquier elemento o características, por ello en este trabajo consideraremos el estudio de las propiedades químicas del suelo desde el punto de vista de su fertilidad.

La fertilidad del suelo es útil para diagnosticar y plantear soluciones a problemas como la disponibilidad de nutrientes, toxicidad de iones, conversión a formas no disponibles de elementos adicionados en los fertilizantes, necesidades de cal en los suelos ácidos y de yeso en los sódicos y comprensión y explicación probable de las variaciones en su fertilidad (Serrano & Vargas, 2005). A continuación detallaremos las variables que serán consideradas en este trabajo de investigación y su importancia con el sistema planta.

2.7.1 Potencial hidrógeno (pH).

El pH (potencial de hidrógeno) determina el grado de adsorción de iones (H^+) por las partículas del suelo e indica si un suelo es ácido o alcalino. Es el indicador principal en la disponibilidad de nutrientes para las plantas, influyendo en la solubilidad, movilidad, disponibilidad y de otros constituyentes y contaminantes inorgánicos presentes en el suelo. Cualquier suelo con pH por encima de 7 se considera básicos, y aquellos con pH inferior a 6,6 se consideran ácidos, mientras que la actividad de los organismos del suelo es inhibida en suelos muy ácidos y para los cultivos agrícolas el valor del pH ideal se encuentra en 6,5 (FAO, 2013).

Muchos suelos incrementan su acidez por un proceso natural de acidificación, como resultado de la pérdida de bases por lavado o por la absorción de iones nutrientes por las plantas, y también por la producción de ácidos orgánicos por las raíces y microorganismos. El efecto del variable pH puede alterar la disponibilidad de nutrientes, la cual es frenada para pH muy ácido o muy básico. El rango de pH entre ligeramente ácido y ligeramente alcalino (6,0 a 7,5) se considera óptimo para la disponibilidad de nutrientes para la mayoría de las plantas. Al pH se lo puede medir mediante el método potencio métrico, relación suelo-agua (1:2,5) (INIAP, 2006) (Moreno, 2012).

Tabla 8:
Clasificación del suelo en cuanto a su valor de pH.

Clasificación	pH
Fuertemente ácido	< 5.0
Moderadamente ácido	5.1-6.5
Neutro	6.6-7.3
Medianamente alcalino	7.4-8.5
Fuertemente alcalino	>8.5

Fuente: (SERMARNAT, 2002)

2.7.2 Salinidad.

Se refiere a la acumulación de sales solubles en agua en el suelo. Las sales que se pueden encontrar en un nivel freático salino se transportan con el agua a la superficies del suelo mediante ascenso capilar y una vez que el agua se evapore se acumulan en la superficie del suelo. La salinización suele ocurrir con manejo de riego inapropiado sin tomar en consideración el drenaje e lixiviación de los sales por fuera de los suelos. Las sales también se pueden acumular naturalmente o por la intrusión de agua marina. La salinización elevada en el suelo lleva a la degradación de los suelos y la vegetación. Las sales más comunes se encuentran en combinaciones de los cationes de sodio, calcio, de magnesio y de potasio con los aniones de cloro, sulfato y carbonatos (FAO, 2013).

Tabla 9:
Clasificación de la sanidad según SEMARNAT en función de la conductividad eléctrica.

Clasificación de la Salinidad		
Conductividad eléctrica (ms/cm)	Clasificación	Efecto sobre las plantas
<0,75	No salino.	No hay restricción para ningún cultivo.
0,75-1,10	Muy Bajo en sales.	No hay restricción para ningún cultivo.
1,10-2,0	Muy ligeramente salino.	Afecta el rendimiento a cultivos muy sensibles.
2,0-4,0	Ligeramente salino.	Afecta el rendimiento a cultivos sensibles.
4,0-8,0	Medianamente salino.	Afecta el rendimiento de casi todos los cultivos.
8,0-12,0	Fuertemente salino.	Pueden crecer cultivos tolerantes a la salinidad.
12,0-16,0	Muy fuertemente salino.	Pueden crecer cultivos muy tolerantes a la salinidad.
>16,0	Extremadamente salino.	Ningún cultivo agrícola crece.

Fuente: (SEMARNAT & SAGARPA, 2010)

2.7.3 Potencial redox (Eh).

El Eh es un valor relativo medido sobre una referencia de 0 del electrodo normal de hidrogeno. Cualquier sistema que acepte electrones es una medida de potencial redox positiva (Favorece reacciones de oxidación). En contraposición, cualquier sistema que done electrones se

define como una medida de potencial redox negativo (Favorece reacciones reductoras). El potencial redox se mide en milivoltios o voltios (Moreno, 2012)

Debido a que el estado redox es una medida cuantitativa del estado de oxidación y reducción de las sustancias en el sistema, ésta permite representar el estado de oxidación de los compuestos susceptibles de ser empleados como principal receptor de electrones para los microorganismos. Así, los microorganismos reciben los electrones más oxidados que les permitan obtener más energía, disminuyendo de manera secuencial la recepción de electrones bajo condiciones aeróbicas (potencial redox positivo) a anóxica y anaerobia (potencial redox más negativos) (Vázquez & Bautista, 1993).

El estado de oxidación del As afecta su movilidad, persistencia y toxicidad. En condiciones aeróbicas y bien drenadas (oxidantes), el As (V) es la especie predominante (H_2AsO_4^- - en los suelos ácidos y HAsO_4^{2-} en los alcalinos). Bajo condiciones reductoras, como suelos que se inundan, el As (III) es el estado de oxidación más estable, pero en condiciones fuertemente reductoras y por la lentitud de las reacciones redox el As (V) y el As (III) también pueden estar presentes al mismo tiempo (Vázquez & Bautista, 1993).

2.7.4 Carbón Orgánico Total (COT).

El carbono orgánico tiene, a través de la materia orgánica, una acción en la estabilidad estructural de los suelos, en la capacidad de intercambio, el desarrollo de los microorganismos, etc. Asimismo, al obtener la concentración de carbón orgánico, se saca la relación carbón-nitrógeno a fin de determinar el grado de formación y evolución de un suelo, a más de la disponibilidad del nitrógeno para las plantas y los microorganismos (Moreno, 2012)

La materia orgánica del suelo se obtiene indirectamente a partir del cálculo del carbono orgánico, ya que, debido a la aceptación de que la materia orgánica del suelo posee aproximadamente 58 % de carbono orgánico, el porcentaje de carbono orgánico oxidable multiplicado por 1,724 (constante que resulta de dividir 100/58), es igual al valor estimado del contenido de materia orgánica del suelo, expresado, asimismo, en porcentaje. De igual manera, conociendo el contenido de materia orgánica en porcentaje (%), es posible calcular el contenido de nitrógeno total (%), asumiendo que el 5 % de la materia orgánica corresponde al nitrógeno total; y para calcular el nitrógeno disponible o aprovechable para las plantas, se parte de qué tanto del nitrógeno total se mineraliza o pasa a formas inorgánicas (NH_4^+ y NO_3^-) asimilables por las plantas, y que según investigaciones realizadas en suelos, han demostrado que el 1% del N total pasa a N disponible (Moreno, 2012) (INIAP, 2006)

2.7.5 Fósforo disponible (P).

El fósforo compone del 0,1 al 0,4 % del peso seco de las plantas, y es esencial para el crecimiento, desarrollo y producción de las mismas, ya que es parte integral de muchos compuestos metabólicos como son ácidos nucleicos (ADN), ATP, fosfolípidos, coenzimas, etc. Los cuales cumplen algunas funciones como biogénesis de los glúcidos, biosíntesis de los lípidos, síntesis de clorofilas y compuestos carotenoides, glucólisis y metabolismo de los ácidos orgánicos (Moreno, 2012). Por ello la disponibilidad de este nutriente es indispensable, para la fotosíntesis de las plantas, las cuales obtienen el fósforo del suelo, mediante la absorción por las raíces, en forma de aniones orto fosfatos: H_2P_04^- y HPO_4^- , los cuales son muy sensibles a formar precipitados insolubles a pH muy ácidos (inferior a 5.5), con el aluminio o el hierro, o a pH muy alcalinos (superior a 8), con el calcio y el magnesio, por ello la disponibilidad de este elemento se encuentra entre pH 5.6 y 7.9, teniendo a un pH de 6,5 como el de mayor disponibilidad del fósforo para los cultivos (Serrano & Vargas, 2005).

De igual manera la materia orgánica del suelo, se encuentra altamente cargada en forma negativa, por lo que los ácidos orgánicos forman combinaciones complejas con cationes hidroxilos, los cuales en conjunto inmovilizan iones de Al y Fe, dejando libres iones de fósforo. Por esta razón el agregar estiércol y otros compuestos orgánicos favorecen la asimilación del fosforo e incrementa su disponibilidad. Pero la materia orgánica y el pH no son los únicos factores ambientales que modifican la disponibilidad del P, el incremento del contenido de agua en el suelo, provoca un incremento de iones fosforo en solución, este fenómeno es observado después de las lluvias en suelos de secos (Rojas C. , 2009)

Tabla 10:
Interpretación de los rangos de concentración de nutrientes en el suelo y los niveles de muestras superficiales para la mayoría de los cultivos agronómicos y forrajeros.

Nivel en el Suelo	Potencial de Rendimiento Esperado	P (ppm)
Muy Bajo	<65%	<16
Bajo	65-85%	16-25
Medio	85-95%	26-35
Oprimo	100%	36-50
Arriba del Optimo	100%	>50

Fuente: (USDA, 2006)

2.7.6 Textura.

La textura del suelo se refiere a la proporción de componentes inorgánicos de diferentes formas y tamaños como arena, limo y arcilla. La textura es una propiedad importante ya que influye como factor de fertilidad y en la habilidad de retener agua, aireación, drenaje, contenido de materia orgánica y otras propiedades (FAO, 2013). El triángulo de textura de suelos según la FAO se usa como una herramienta para clasificar la textura, esta metodología es muy usada en

campo, pero también existe técnicas más precisas para la determinación de esta variable, como es la metodología de Bouyoucos, que consiste en, pesar 50g de suelo seco para luego pasarlo a un Erlenmeyer adicionando 10 mL de dispersante para dejarlo reposar durante unos minutos y agitarlo por 2 horas. La suspensión del suelo se vierte en el cilindro de 1000 mL, con agua destilada hasta la marca inferior del cilindro, se agita vigorosamente para después introducir un hidrómetro para tomar lectura por 40 segundos, finalmente se deja el recipiente quieto para pasadas 2 horas se vuelven a tomar las lecturas.

2.8 TIPOS DE MUESTREO

La etapa de muestreo es importante para la obtención de resultados fiables, ya que a menudo lo que se realiza durante esta etapa constituye la mayor fuente de error del método analítico, su objetivo principal consiste en asegurar la calidad del muestreo todo ello implica que la muestra se haya obtenido de manera adecuada y que los recipientes, medios de transporte y conservación que se empleen garanticen la integridad de la muestra de modo que no se altere la concentración de los analitos a determinar (Cámara, 2001).

El muestreo representativo es de suma importancia para la calidad de los datos a ser analizados. El muestreo debe tener altos niveles de precisión y exactitud que garantice que una muestra o grupo de muestras sea representativa y proporcione con características del sitio. La exactitud se refiere a la aproximación del valor analizado de suelo con respecto al contenido real en campo, y la precisión describe la posibilidad de reproducir de los resultados. Estas dos variables son determinadas por el número de muestras tomadas en el campo. Conforme se incrementa el número de muestras, aumenta la exactitud y la precisión (Mason, 1992). A continuación se mencionara alguno de ellos.

2.8.1 Muestreo a juicio.

Es un muestreo en el que se seleccionan las áreas de estudio considerando el criterio personal de un experto. Para esto se definen zonas homogéneas o heterogéneas considerando cambios en el relieve, textura, color superficial, vegetación, etc. Sus principales ventajas son la facilidad de realización y sus bajos costos (Volke, 2005), además de que se puede llevar a cabo en zonas heterogéneas como en zonas homogéneas (Mason, 1992).

2.8.2 Muestreo aleatorio estratificado.

En este tipo de muestreo (Figura 3b), al área de estudio se la subdivide en estratos o subgrupos que tienen cierta homogeneidad en el terreno y en cada estrato se realiza un muestreo aleatorio simple (Figura 3a) (Volke, 2005). Para realizar este método de muestreo, previamente se debe considerar el conocimiento de información que permita subdividir el área de interés. Por ejemplo, la división se puede realizar con base en la topografía, los horizontes del suelo, la mancha del contaminante, los cambios de color en el suelo, el crecimiento irregular de las plantas, etc. (Mason, 1992) Estas consideraciones garantizan que los puntos de muestreo se encuentren repartidos más uniformemente en toda la zona, en función al tamaño del estrato y permite además conocer de forma independiente las características particulares de cada estrato. Es recomendable para áreas mayores de diez hectáreas y cuando el terreno no es homogéneo (Mason, 1992) (Valencia & Hernandez, 2002).

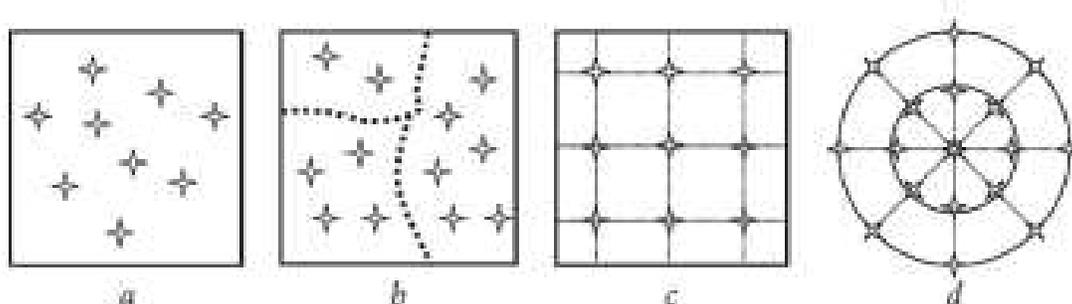


Figura 2: Tipos de Muestreo a) Aleatorio simple, b) Aleatorio estratificado, c) Sistemático Rejilla Rectangular, d) Sistemático Rejilla Polar.

Fuente: (Mason, 1992)

2.8.3 Muestreo sistemático.

Este es un método que se utiliza para reducir la variabilidad de las muestras. El método consiste en tomar muestras en zonas regulares a lo largo de la zona de estudio, se puede partir de un punto al azar pero estableciendo cierta distancia entre puntos. El patrón o la forma que se distribuirá a lo largo de la zona de estudio puede ser una rejilla rectangular o polar (Figura 3c y 3d) (Mason, 1992) (Volke, 2005). La toma de puntos en la zonas regulares, puede realizar en superficies de cualquier tamaño, ya que el punto de muestra pueden ubicarse de acuerdo con las dimensiones y forma del terreno, es decir, la distancia entre los puntos de muestreo pueden ser de unos centímetros, metros o hasta kilómetros, lo cual depende del tipo de estudio que se esté realizando (Valencia & Hernandez, 2002).

2.9 METODOLOGÍA ANALÍTICA: ABSORCIÓN ATÓMICA-GENERACIÓN DE HIDRUROS-FIAS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL

2.9.1 Digestión.

Para poder determinar la cantidad de arsénico en diferentes tipos de muestras, es necesario realizar una etapa previa de digestión o mineralización, con el fin de poner al metal en disolución transformándolo en una única forma química (de compuestos organoarsenicales a arsénico inorgánico) (García, 2013) La oxidación de la materia orgánica presente en las muestras se la puede realizar por dos métodos de digestión, la vía seca y la vía húmeda.

En la digestión por vía seca se utiliza el nitrato de magnesio acompañado o no, de óxido de magnesio para luego ser tratado en un horno o mufla a elevadas temperaturas (400-800 °C), durante largos periodos de tiempo (5-10 horas), lo que representa un riesgo por pérdidas de analito por volatilización y a la adsorción en las paredes del crisol. Este método de digestión ha sido utilizado para la determinación de arsénico total en riñón de almeja (Francesconi & Kuehnelt, 2001), algas (Heitkemper, 2001), pechuga de pollo, arroz y sémola de trigo ((Matos-Reyes M. et al, 2007), vegetales, legumbres y cereales (Matos-Reyes M. et al, 2010).

Para el caso de la digestión por vía húmeda el reactivo más utilizado es el ácido nítrico o mezclas de este con agua o con peróxido de hidrogeno, en distintas proporciones para llevar acabo la oxidación de distintas matrices (García, 2013). La determinación de arsénico total en muestras biológicas, suelen ser difíciles de descomponer debido a algunas especies de este metal, por ello se usan temperatura mayores a 300 C° y mezcla de ácidos más agresivos como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido perclórico (Šlejkovec Z. et al, 2001; Goessler W. y Pavkov M., 2003). Para la digestión húmeda también se puede utilizar un horno de microondas para asistir el proceso de descomposición de las matrices de las muestras, debido a que su uso, junto

con mezclas de ácidos fuertes y elevadas temperaturas permite la mejora de resultados obtenidos con respecto a otros métodos de digestión (Farias S. et al, 2002; Goessler W. y Pavkov M., 2003).

2.9.2 Absorción Atómica.

2.9.2.1 Principio.

La espectroscopia por absorción atómica se define como un método analítico cuantitativo para la determinación de elementos, para llevarlo a cabo es necesario producir una nube de electrones partiendo de una solución en la cual se encuentra el elemento a determinar y cuyos átomos se encuentran en estado fundamental, simultáneamente se hace pasar una luz con la longitud de onda correspondiente a la línea de resonancia del elemento a cuantificar midiendo la absorbancia. Los demás elementos presentes en la nube de electrones no interfieren en la cuantificación ya que absorben en otras longitudes de onda (Marquez, 2009).

A principios de 1600 Isaac Newton uno de los pioneros de la espectroscopia estudio el comportamiento de la luz solar cuando esta atraviesa por un prisma. En 1831, J.F.Herschel observo que las sales de diferentes tipos de metales producen coloraciones distintas cuando son sometidas a la flama. Kirchoff y Bunsen en 1859 ampliaron el conocimiento de este fenómeno al incidir en un depósito óptico la luz colorida producida por el metal mediante una llama, donde se observó que cada metal emite radiación de diferente color y que además presenta líneas en diferentes posiciones en la pantalla del espectroscopio (Skoog, 1998). La base de la espectroscopia de absorción atómica (EAA) la entregó Kirchoff al formular su ley general: “cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda” (Remache, 2013).

2.9.2.2 Fundamento

Un átomo se compone de un núcleo rodeado de uno o más electrones. Cada elemento tiene un número de electrones específico asociados a través de una estructura orbital única para cada elemento (Arias, 2008).

La absorción atómica es el proceso que ocurre cuando los átomos en su estado fundamental o normal absorben energía en forma de luz de una longitud de onda específica y son llevados a un estado de excitación. Cuando se incrementa el número de átomos del elemento a ser estudiado en el paso de luz la cantidad de energía absorbida en esta longitud de onda también aumentara, cada elemento tiene una estructura electrónica única y la longitud de onda emitida es una propiedad única de cada elemento. Existen muchas transiciones electrónicas de los átomos que pueden ocurrir, cada transición resultante en la emisión de energía en una longitud de onda característica Figura 4 (Arias, 2008).

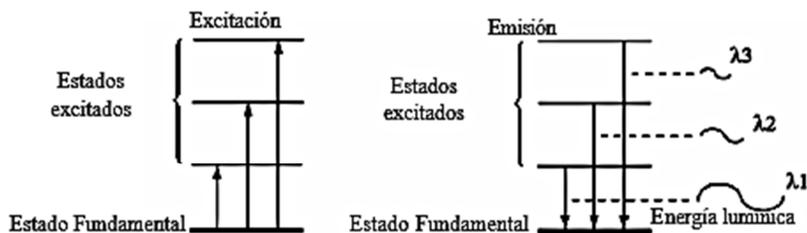


Figura 3: Transiciones.

Fuente: (Arias, 2008).

Cuando la luz de una longitud de onda choca con un átomo en estado fundamental y libre, este puede absorber energía y entrar en un estado de excitación en un proceso conocido como absorción atómica Figura 5 (Arias, 2008).



Figura 4: Proceso de Absorción Atómica.

Fuente: (Arias, 2008).

La Espectrometría de Absorción Atómica (E.A.A) es una técnica de análisis instrumental, eficaz para detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos comprendidos en la tabla periódica. En todas estas técnicas de AA se produce la absorción de energía de longitud de onda adecuada y una cuantificación similar por el sistema óptico y electrónico del espectrómetro al que se encuentra adosado el accesorio correspondiente, sea nebulizador / quemador en llama, horno de grafito o generador de hidruros / vapor frío (Arias, 2008).

Todos los métodos de absorción atómica se basan la Ley de Beer, nos dice que cuando un haz de luz atraviesa un medio absorbente, la cantidad de energía luminosa absorbida por el medio varía en forma directamente proporcional a la concentración del absorbente en el medio, esta ley se define mediante la siguiente función (Arias, 2008).

$$C=kA$$

En donde C es la concentración del analito, A la absorbancia obtenida y k es una constante. En absorción atómica, por lo general la ley de Beer se aplica mediante una regresión lineal, por lo tanto la relación entre concentración y absorbancia está dada por (Arias, 2008).

$$A = mC + b$$

Dónde: m es la pendiente de la curva de regresión y b es el intercepto en el eje de las ordenadas

2.9.2.3 Descripción De La Técnica De Espectrometría de Absorción Atómica con flama.

En la técnica de absorción atómica en flama, la muestra a ser analizada después del tratamiento de digestión es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma pequeñas gotas de rocío, las gotas formadas son conducidas a la flama, aquellas con diámetros grandes son discriminadas por un tubo de desecho que se encuentra instalado en el nebulizador, en la flama se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben la radiación emitida por la lámpara emisora de radiación y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración, la señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega al monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés o el espectro de onda de radiación del metal a ser analizado. Esta señal de radiación electromagnética llega al detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura donde la absorbancia de los espectros de onda son transformados a unidades de concentración (ppm, ppb), la flama es el resultado del proceso de combustión, en el cual se identifican dos elementos: el combustible y el oxidante, en el caso del método de aire – acetileno, el primero tiene las funciones de oxidante mientras que el acetileno sirve como combustible; en el método de óxido nítrico – acetileno, el óxido es el oxidante” (Arias, 2008).

2.9.2.4 Elementos del Espectro de Absorción Atómica.

Según Arias M., 2008 hay cinco elementos básicos en un instrumento de absorción atómica ver **Figura 5**:

1. “Una fuente de luz que emite el espectro del elemento de interés, en este caso se utilizará una lámpara de cátodo hueco, este tipo de fuente de radiación es de las ampliamente difundidas en la EAA. Las lámparas de cátodo hueco (LCH o HCL [Hollow Cathode Lamp]) consisten de un cilindro de vidrio sellado al vacío y con un gas inerte en su interior. Dentro de este mismo cilindro se encuentran dos filamentos; uno de ellos es el cátodo y el otro el ánodo. El ánodo generalmente es un alambre grueso hecho de níquel o tungsteno, el cátodo es en forma de un cilindro hueco, en el interior del cual se encuentra depositado en forma de una capa el elemento metálico que se va a excitar” (Arias, 2008).

2. “Celda de absorción” donde se produce la atomización de la muestra (flama, horno, etc.)” (Arias, 2008).

3. “Monocromador (selector de longitud de onda), este controla la “pureza” de la radiación emitida logrando el menor ancho de banda de longitud de onda posible, consiste en un conjunto de lentes, espejos y ranuras para dispersar, separar, enfocar y restringir la radiación no deseada” (Arias, 2008).

4. Detector, mide la intensidad de la luz e intensifica la señal.

5. Pantalla de lectura, muestra la concentración del metal analizado después que ha sido procesada.

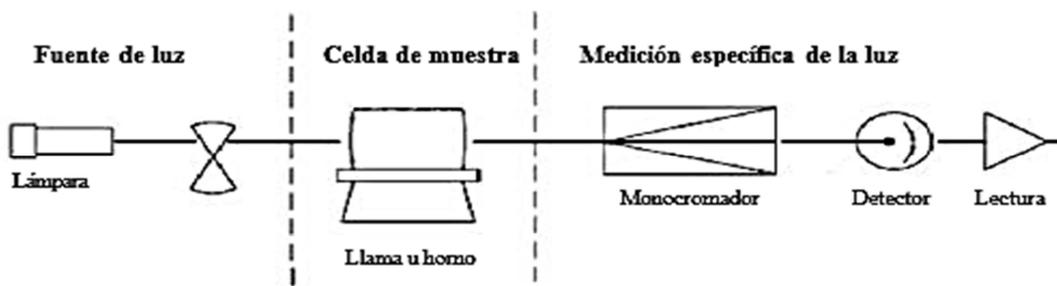


Figura 5: Elementos Básicos de un Instrumento de Absorción Atómica.

Fuente: (Arias, 2008).

2.9.3 Generación de Hidruros.

Esta técnica permite medir concentraciones del orden ppb o trazas de elementos como As, Se, Hg, Sn, Sb, ge, bi y Te, formando su correspondiente hidruro. La muestra solubilizada en acido se mezcla con un agente reductor ya sea cloruro de estaño (SnCl_2) o borohidruro de sodio (NaBH_4), siendo el ultimo el más común. Esta reacción produce hidrogeno atómico que reacciona con el elemento de interés (Litter, Armienta , & Farias, 2009)

El hidruro formado como la arsina (AsH_3) llegan al horno de grafito atreves de un gas portador (Gas inerte), el cual es calentado por una llama de aire y acetileno para poder atomizar el analito. El analito dentro del horno sufre de una descomposición térmica liberando sus átomos (Litter, Armienta , & Farias, 2009)

Finalmente estos átomos liberados absorberán la energía de la luz emitida por la lámpara, generando picos máximos y mínimos de absorbancia al consumirse el analito y agotarse los átomos de la celda de absorción. Dichos valores de absorbancia serán relacionados con la concentración del analito (Litter, Armienta , & Farias, 2009)

2.9.4 Espectroscopia de Absorción Atómica con Generación de Hidruros y Sistema de Inyección En Flujo (FIAS).

“La espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros y sistema de inyección en flujo (Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry, FIAS) es muy utilizado para la determinación de arsénico, ya que utiliza una menor cantidad de muestra, disminuye la producción de residuos y de arcina (cuya toxicidad es elevada). El sistema de inyección del fluido portador es un arreglo FIAS típico que consta de una bomba, una válvula de inyección y un sistema de tuberías o mangueras”, según se observa en la **Figura 6**.

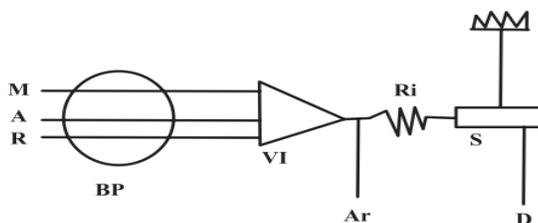


Figura 6: Esquema de un arreglo de FIA típico. M: muestra, R: reductor (NaBH₄), A: portador (HCl), BP: sistema de bombas peristálticas, VI: válvula de inyección, Ar: argón, Ri: rizo de Reacción, S: separador gas-líquido, At: atomización, D: desecho.
Fuente: (Litter, Armienta , & Farias, 2009)

“La bomba se utiliza para impulsar una o más corrientes al detector por una manguera angosta. Estas corrientes pueden contener los solventes, reactivos o soluciones reguladoras. La válvula de inyección se utiliza para introducir periódicamente un pequeño volumen de muestra en el flujo portador. Conforme se transporta la muestra hacia el detector, la muestra y los reactivos se mezclan y forman las especies que pueden ser registradas. Las características del pico dependen de la hidrodinámica del sistema, al trabajar en condiciones óptimas, la altura y el área de los picos son proporcionales a la concentración y se usan para la determinación de la misma en la solución problema al compararlas con las de los patrones. Al utilizar el sistema FIAS es muy importante tener en cuenta que la sensibilidad depende de la cantidad de muestra inyectada, del tiempo permitido para la reacción, de la cantidad que se desecha en el separador gas-líquido, del flujo de argón y de las condiciones de la superficie de la celda de cuarzo” (Litter, Armienta , & Farias, 2009)

2.9.5 Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP).

La espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (del inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) es una técnica analítica isotópica. Es usada por su gran capacidad de discriminar isótopos y sus bajos límites de detección de algunos metales pesados como As, Se, Cd, Pb y Hg. Dichos límites pueden llegar a ser inferiores a los 10⁻⁶ ppm

(Litter, Armienta , & Farias, 2009). El ICP-MS se lo puede dividir en 5 partes principales, ver **Figura 7**.

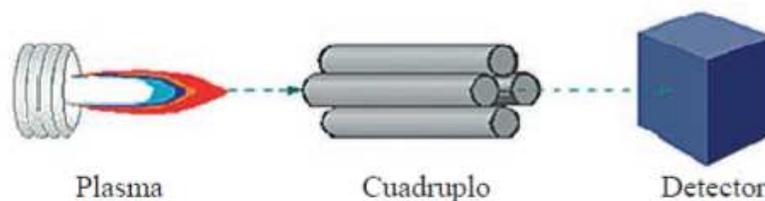


Figura 7: Esquema de ICP-MS.
Fuente: (Litter, Armienta , & Farias, 2009)

Sistema de introducción de muestras: Las muestras en estado líquido son introducidas mediante una bomba peristáltica, para luego ser absorbidas e inyectadas por un nebulizador el cual produce unas pequeñas gotas que son impelidas por gas argón a una presión adecuada (Litter, Armienta , & Farias, 2009)

Generación de iones: El plasma inducido acoplado tiene como fin atomizar la muestra, excitar a los átomos y finalmente ionizarlos gracias a temperaturas de 6000 a 8000 k que alcanza el plasma. Cuando se usa argón para obtener el plasma, se necesita una fuente de energía externa en forma de campo electromagnético para ionizar los átomos del para crear y mantener el plasma (Litter, Armienta , & Farias, 2009)

Interface de acondicionamiento del haz de iones: El plasma funciona a presión atmosférica, mientras que el discriminador de masa y el detector están en un espacio a alto vacío, por lo tanto se necesita de una interface que permita el acoplamiento entra estas dos partes del sistema. Para ello se genera un flujo de iones que pasa través de una serie de cámaras con

presiones cada vez menores, así hasta llegar al vacío requerido. Una vez que la muestra con el gas argón llegan a la zona de bajas presiones, el siguiente paso es separa los iones de las especies neutras y de los electrones (generados por la ionización), para esto se cuenta con una serie de lentes de iones o electrodos que acelerar y coliman el flujo de iones (Litter, Armienta , & Farias, 2009)

Discriminación de iones: “El espectrómetro utilizado es básicamente un cuádruplo electromagnético que consiste en 4 barras metálicas montadas de forma equidistante entre ellas alrededor de una circunferencia, y sometidas a una combinación de corrientes continuas (DC) y alternas (RF), éstas últimas en el rango de las radiofrecuencias” (Litter, Armienta , & Farias, 2009)

Sistema de detección: “El detector que se utiliza generalmente es un multiplicador de electrones (channeltron e-multiplier). Este tipo de detectores funciona por el mismo principio que un tubo, pero con iones” (Litter, Armienta , & Farias, 2009)

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

3.1.1 UBICACIÓN GEOGRÁFICA

La provincia de El Oro se encuentra ubicada en la zona de planificación 7 de SENPLADES, con un área aproximada de 5.879 km² es decir, el 21% de la Zona 7 y el 2% a nivel nacional. La división política actual esta provincia, tiene 14 cantones y 63 parroquias. De acuerdo al último Censo del año 2010, la provincia tiene 642.479 habitantes, lo que representa el 55% de la población de esta Región y el 5% de los habitantes del Ecuador. El 18% de las personas vive en zonas rurales, y el 82% en zonas urbanas (Ministerio de Coordinación de la Producción, Empleo y Competitividad, 2011).

La zona de estudio se encuentra limitada por aproximadamente 5150 hectáreas, las cuales son utilizadas para cultivar arroz **Anexo 3**, la zona del cultivo se encuentra dentro de los cantones de Arenillas y Santa Rosa.

Según datos recolectados del INAMHI **Anexo 4**, los meses con mayor precipitación de la zona de estudio son de Febrero a Abril, mientras que el resto del año se consideran meses de sequía, a continuación se presentan datos del anuario meteorológico de los últimos 30 años (1984-2015). **Figura 8.**

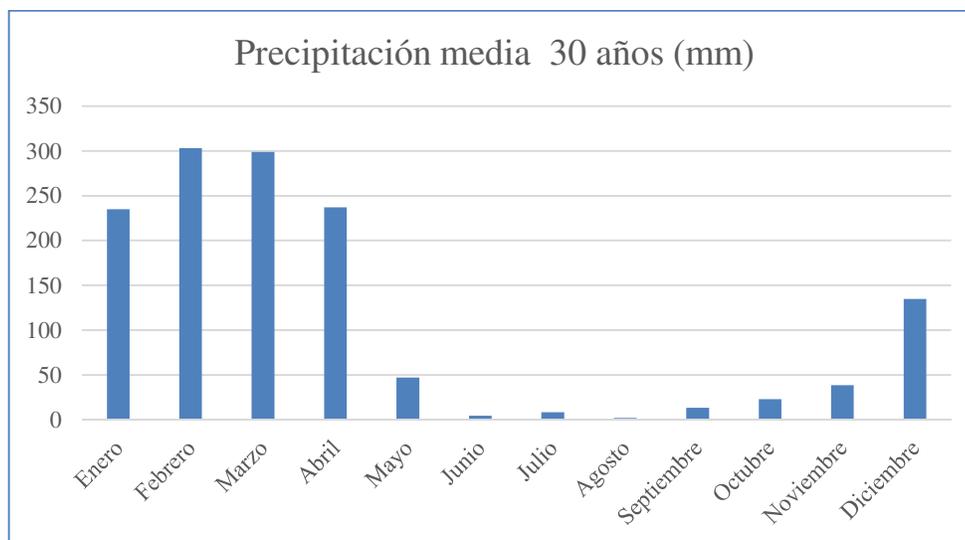


Figura 8: Precipitación media anual de los últimos 30 años (1984-2015).
Fuente. (INAMHI)

3.1.2 MAPA DE UBICACIÓN DEL PROYECTO

La información utilizada para el mapa de ubicación de la zona de estudio fue obtenida de la Secretaria Técnica para la Erradicación de la Pobreza SENPLADES 2014, Instituto Espacial Ecuatoriano, MAGAP y Geoportal IGM, **Anexo 3**.

3.2 MUESTREO Y RECOLECCIÓN DE MUESTRAS

El muestreo se realizó en la Provincia de El Oro, cantón Arenillas, zona La Cuca en época de precipitaciones escasas, y se seleccionaron 10 puntos de muestreo de acuerdo con la taxonomía donde en la mayor parte de la zona predominan suelos aridisoles y en una proporción menor suelos alfisoles e inceptisoles ver **Anexo 5**, así también se consideró la geología que es de origen de depósitos aluviales ver **Anexo 6**. Finalmente se consideró la textura del suelo donde en su mayoría presenta una textura franco arcilloso-arenoso y en menor dimensión una textura franco arcilloso a lo largo de las vertientes principales del Rio Zarumilla ver **Anexo 7**, debido a la difícil

accesibilidad en algunos puntos de muestreo donde se consideró la homogeneidad de las variables antes descritas, se decidió tomar puntos cercanos a las vías de acceso.

- En cada punto de muestreo se recolectaron 14 muestras de agua donde 7 fueron agua de inundación de los arrozales, 6 de agua de canal de riego y una de agua de río **ver Anexo 8**
- Además se recolectaron 10 muestras de suelo compuestas a 30cm de profundidad de tres sitios seleccionados aleatoriamente **ver Anexo 9**.
- Finalmente se tomaron 10 muestras de planta y 5 de grano de arroz en el mismo sitio donde se muestreo el suelo.



Figura 9: Recolección de muestras de suelo, planta y agua inundación.



Figura 10: Homogenización de la muestra compuesta, separación de granos y tallo.



Figura 11: Recolección de muestras de agua en canal de riego.

3.3 TRATAMIENTO, LIMPIEZA Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

A continuación se describirá el proceso realizado con cada tipo de muestra:

3.3.1 Agua de riego e inundación.

Las muestras fueron filtradas para eliminar sedimentos, para lo cual se utilizó filtros de jeringa de 0.45 μm de porosidad, las muestras filtradas fueron colocadas en envases plásticos de tapa y contra tapa para su almacenamiento **Figura 12**. Finalmente se agregó de una a dos gotas de ácido nítrico diluido a la proporción 1:2 para conservar las muestras.



Figura 12: Muestras de Agua filtradas, envasadas y acidificadas para su conservación.

3.3.2 Suelo.

Las muestras de suelo se secaron en una estufa a una temperatura de 55 $^{\circ}\text{C}$ por 24 horas **Figura 13 y 14**



Figura 13: Secado de muestras de suelo.



Figura 14: Muestras de suelo secas y separadas listas para su trituración.

Una vez secas las muestras se trituraron, para lo cual se utilizó un mortero de porcelana y una licuadora para obtener triturado más fino **Figura 15**. Finalmente, se

procedió a tamizarlas con una malla de 2 mm para luego ser almacenadas en fundas de sello hermético hasta su análisis.



Figura 15: Muestras de suelo siendo trituradas con la ayuda de una licuadora.

3.3.3 Plantas y granos de arroz.

Para el tratamiento de las plantas primero se realizó un lavado de grano tallo y hojas para retirar impurezas con agua destilada y de ionizada. A continuación se secaron a 55°C por 24 horas para su posterior trituración y almacenamiento en fundas de cierre hermético **Figura 16.**



Figura 16: Muestras de tallo y hojas de la planta separadas, lavadas y secadas.

Para el tratamiento de los granos de arroz se separa la cascara del grano a mano, se tritura y almacena.

3.4 EXTRACTOS DE SUELO

3.4.1 Materiales.

- a) Bomba de vacío.
- b) Kitasato.
- c) Tapon.
- d) Buchner.
- e) Filtros Whatman #42.
- f) Bureta de 100 ml.
- h) Espátula.

3.4.2 Elaboración de Extractos.

Según el Instituto interamericano de ciencias agrícolas de la OEA, 1996 para realizar extractos suelo y agua explica que diferentes pruebas realizadas a varias relaciones de extractos el contenido de sales disminuye si se reduce la cantidad de agua usada en el extracto. Así también la medida del pH depende de esta relación, al aumentar la cantidad de agua, en general aumenta su pH (United States Department of Agriculture, 1996), La USDA recomienda realizar extractos 1:1 para alterar lo menos posible la muestra. En el presente estudio se elaboró el extracto recomendado para el cual se consideró el siguiente peso y volumen **Tabla 11:**

Tabla 11:
Pesos y Volúmenes para extractos.

EXTRACTO	PESO (g)	VOLUMEN (ml)
1:1	100	100

-Una vez pesado el suelo se mezclan con los 100 ml de agua correspondientes, moviendo suavemente hasta que la muestra este homogenizada **Figura 17.**

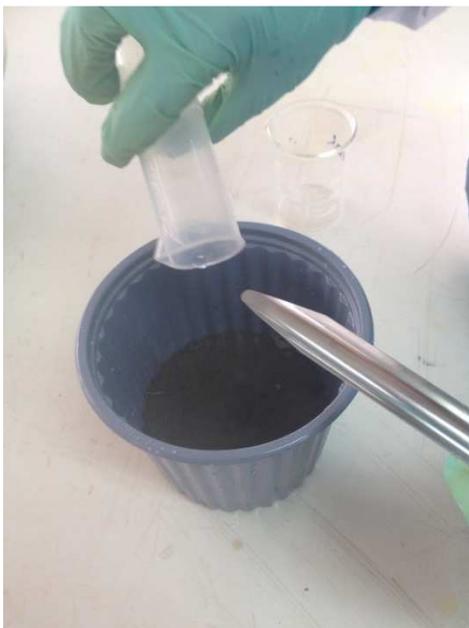


Figura 17: Pesaje y homogenización del suelo para obtención de extracto.

-Se arma el equipo de extracción y se filtra el suelo con papel filtro Whatman #42 **Figura 18**



Figura 18: Filtrado para la obtención de extractos de suelo.

-Finalmente se almacena y etiqueta el extracto en recipientes plásticos, para su posterior análisis

3.5 ANÁLISIS DE VARIABLES AMBIENTALES

3.5.1 Determinación del pH, conductividad eléctrica y potencial Redox.

Para la determinación del pH, conductividad eléctrica y potencial Redox, se utilizó un equipo multi-paramétrico con un electrodo acoplado, la calibración del equipo se realiza solo para las dos primeras variables, este procedimiento se lo realizó en las 10 muestras de suelo y 14 muestras de agua.

3.5.1.1 Materiales.

- a) Multi-paramétrico.
- b) Electrodo Acoplado para PH, conductividad eléctrica y potencial Redox.
- c) Vasos de precipitado.

3.5.2 Determinación de la textura del suelo mediante la Metodología de Bouyoucos.

3.5.2.1 Fundamento.

La determinación de la textura se realizó por el método AS-09, por el procedimiento de Bouyoucos utilizado por la normativa Mexicana SEMARNAT 2002. En el presente método se mantiene los carbonatos y se elimina la materia orgánica, cationes de calcio y cationes de magnesio.

3.5.2.2 Reactivos.

- 1) Agua oxigenada concentrada.

- 2) Oxalato de sodio saturado. Disolver 30 g en 1 litro de agua destilada.
- 3) Meta silicato de sodio con 36g/L de lectura en el hidrómetro. Disolver 50g en un litro de agua destilada hasta obtener una medida de 36 con el hidrómetro.
- 4) Hexametáfosfato de sodio. Disolver 50 g en un litro de agua destilada.

3.5.2.3 Materiales.

- | | |
|--|---------------------------|
| a) Hidrómetro de Bouyoucos. | e) Termómetro. |
| b) Probeta de 1 litro. | f) Vasos de precipitados. |
| c) Agitador con motor para dispersión. | g) Piceta. |
| d) Balanza Analítica. | h) Agitador de vidrio. |

3.5.2.4 Procedimiento.

1) Pesar 60 g de muestra en un vaso de precipitado de 500 ml, agregar 40 ml de agua oxigenada y poner evaporar hasta que la muestra se seque. Repetir el proceso con agua oxigenada y dejar secar hasta que no hay efervescencia (En general dos ataques con H_2O_2 suelen ser suficientes para la mayoría de suelos).

2) Después de eliminar la materia orgánica usando H_2O_2 y secas las muestras, pesar 50 g de suelo y ponerlos en un vaso de precipitado de 250 ml, adicionando agua destilada hasta cubrir la superficie con una lámina de 2cm.

3) Agregar 5 ml de oxalato de sodio y 5 ml de meta silicato de sodio, dejando reposar durante 15 minutos. Si el suelo presenta demasiada arcilla se puede dejar reposar por 30 minutos.

4) Pasar las muestras de los vasos de precipitación a las copas del agitador mecánico por un tiempo de 5 minutos.

5) Pasar el contenido de las copas del agitador a probetas de 1000 ml.

6) Agregar agua destilada hasta completar un litro con el hidrómetro de Bouyoucos adentro, sacar el hidrómetro y suspender el suelo utilizando un agitador durante un minuto.

7) Tomar lecturas del hidrómetro a los 40 segundos y después de dos horas de terminada la suspensión a mano con el agitador.

8) Para hacer una lectura con el hidrómetro es necesario colocarlo dentro de la probeta por 20 segundos antes de la determinación. Después de cada lectura se debe lavar, secar y tomar la temperatura del hidrómetro.

Para obtener los resultados de las texturas del suelo considerando la metodología de Bouyoucos, se realizan los siguientes cálculos:

Corregir las lecturas del hidrómetro agregando 0.36 por cada grado centígrado arriba de 19.5 C° restando la misma cantidad por cada grado debajo de dicha temperatura (tabla de corrección por temperatura). La lectura a los 40 segundos multiplicada por 2 es igual al porcentaje de arcilla más limo. Restando de 100 se obtiene el porcentaje de arena. La lectura obtenida a 2 horas multiplicadas por 2 es igual al porcentaje de arcilla. El porcentaje de limo se obtiene por diferencia. Con los porcentajes de limo, arena y arcilla se determina la textura correspondiente con el triángulo de texturas **Figura 19** (SERMARNAT, 2002)

3.6 ANÁLISIS DE ARSÉNICO TOTAL EN MUESTRAS DE AGUAS

Para la determinación de arsénico total en aguas se utilizó un equipo de absorción atómica de la casa comercial Perkin Elmer AANALYST 800 con un Generador de Hidruros acoplado FIAS 100. A continuación se detalla todo el proceso realizado a lo largo del proyecto de investigación.

3.6.1 Instrumentación.

- | | |
|--|---|
| a) Tubos de ensayo. | g) Pipetas. |
| b) Balones volumétricos de 10, 25, 50, 500, 1000 ml. | h) Vasos de precipitación. |
| c) Peras. | i) Probetas. |
| d) Micro pipetas de 10 a 100 μ l. | j) Balanza analítica. |
| e) Micro pipeta de 100 a 1000 μ l. | k) Equipo de absorción atómica Perkim Elmer AANALYST 800. |
| f) Puntas desechables de micro pipetas. | M) Generador de hidruro acoplado FIAS 10. |

3.6.2 Reactivos.

1. Solución carrier de ácido clorhídrico con una concentración al 10% v/v. Diluir 270.27 ml de HCL concentrado en un balón de 1000 ml.
2. Solución reductora de borohidruro de sodio al 0.2% p/v e hidróxido de sodio al 0.05% de p/v. Disolver 2 grageas (0.25 g) de Na (OH) en un colchón de agua destilada en un balón de 500 ml, después agregar al balón 1 g de NaBH_4 para finalmente aforar con agua destilada.

3. Solución de yoduro de potasio y ácido ascórbico al 5%. Disolver 12.5 g de los dos reactivos en un balón de 250 ml.
4. Estándar de Arsénico de concentración de 1000 mg/l.

3.6.3 Análisis del arsénico total en aguas.

Se realizó diluciones para generar una curva de calibración a partir del estándar de Arsénico a 1000 ppm **Tabla 12**.

Tabla 12:
Volumen de diluciones para curva de calibración.

Concentración del estándar (ppb)	Volumen Utilizado (µL)
0.25	6.25
0.50	12.5
0.75	18.75
1	25
1.5	37.5
2	50
3	75
4	100
5	125

Preparación de muestras y estándares para Generador de Hidruros:

- Colocar 1ml de muestra en un tubo de ensayo.
- Agregar 1 ml de la solución de yoduro de potasio y ácido ascórbico 5%.
- Agregar 1 ml de HCl concentrado.
- Esperar de 30 a 45 min hasta que la reacción termine.
- Finalmente aforar a 10 ml con agua destilada (Agregar 7 ml de agua destilada al tubo).

A continuación se realizó la medición de los estándares y las 14 muestras de agua
Figura 20,21 y 22.



Figura 20: Medición de los estándares para curva de calibración en FIAS.

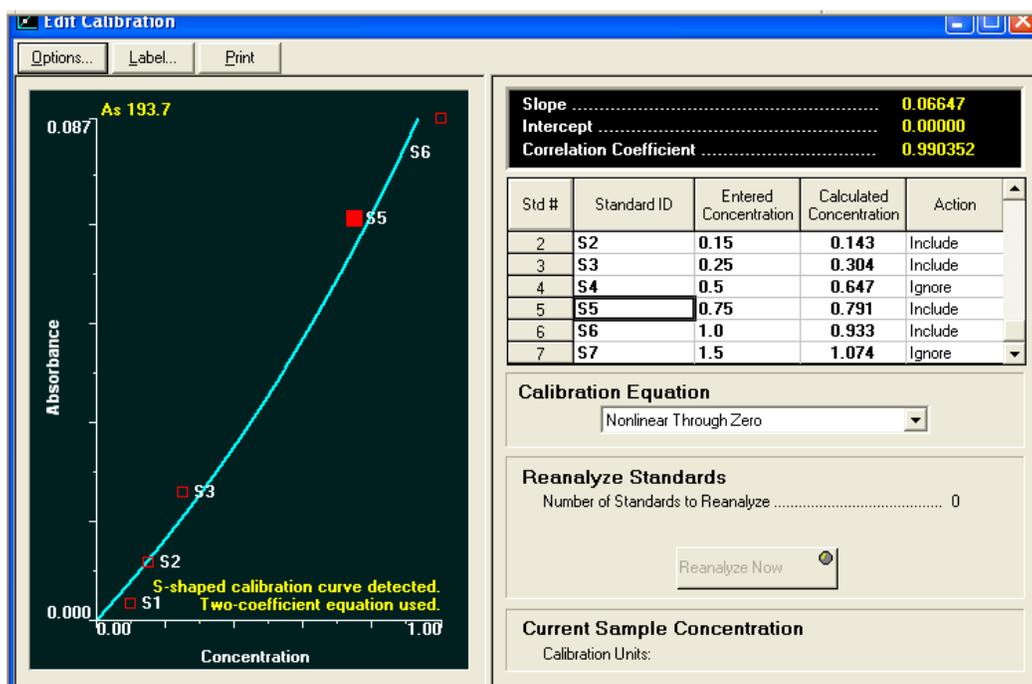


Figura 21: Curva de calibración obtenida.



Figura 22: Medición de las 14 muestras de agua en FIAS.

3.7 ANALISIS DE ARSÉNICO TOTAL Y DIGESTIÓN DE MUESTRAS DE SUELO PLANTA DE ARROZ Y GRANOS

Los análisis se realizaron en la Universidad de Santiago de Compostela (USC) España, empleando metodologías propias del laboratorio de Biología y Edafología, para la determinación de la concentración de arsénico total en muestras vegetales (granos de arroz, tallos y hojas de la misma planta) se empleó una digestión acida, posteriormente se realizó el análisis en un IPC-MS.

3.7.1 Instrumentación.

- a) Tubos plásticos con tapón roscado 50 ml.
 - b) Balones volumétricos de 25 y 50 ml.
 - c) Micropipetas de 100-1000 μL .
 - d) Puntas desechables de micropipetas.
 - e) Pipetas.
 - f) Vasos de precipitación.
 - g) Balanza analítica.
 - h) Plancha digestora Perkim Elmer.SPE-50-48
- Reactivos.
- i) HNO_3 concentrado.
 - j) H_2O_2 (Peróxido de Hidrogeno).
 - k) Agua ultra pura.

3.7.2 Digestión de las muestras vegetales y suelo utilizando placa digestora con reflujo.

- 1) Se pesa la muestra en los tubos plásticos una cantidad de 0.5g.
- 2) Se añade 5 ml de agua ultra pura y 5 ml de HNO_3 concentrado, posteriormente se agrega 1 ml de H_2O_2 y dejar las muestras reposar hasta el día siguiente.



Figura 23: Muestras en reposo con HNO_3 concentrado.



Figura 24: Adición de 1 ml de peróxido de hidrogeno a las muestras.

- 3) Colocar las muestras en la plancha digestora con reflujo seleccionando el programa con las siguientes rampas de temperatura.

Tabla 13:
Rampa de temperaturas usado para la digestión ácida de muestras vegetales.

Paso	Tiempo	Temperatura
1	15 minutos	80 °C
2	190 minutos	95 °C

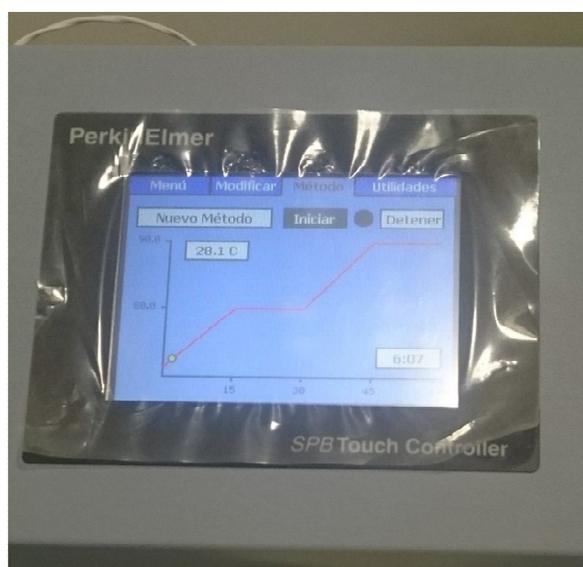


Figura 25: Rampas de temperatura programadas en la Plancha digestora Perkim Elmer SPE-50-48
Fuente. Autoría propia.

- 4) Se deja enfriar las muestras en el equipo.

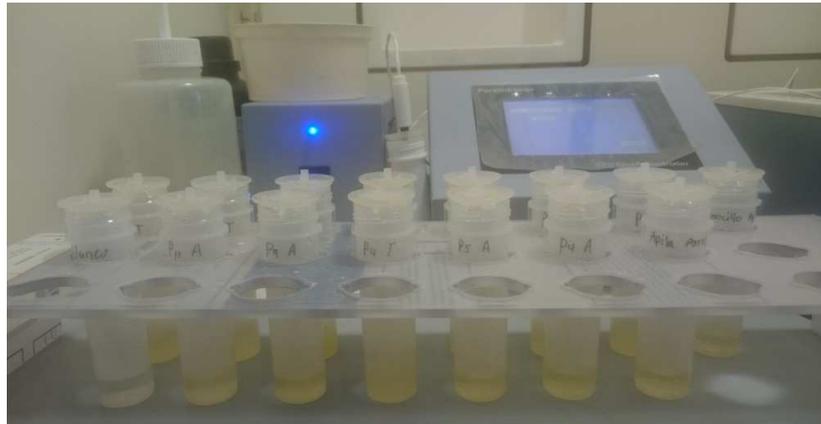


Figura 26: Enfriamiento de muestras digeridas, para su posterior aforo.

- 5) Se afora con agua ultra pura a 25 ml las muestras de planta y grano y a 50 ml las muestras de suelo.
- 6) A continuación se utilizó filtros de jeringa de 0.45 μm de porosidad para filtrar las muestras.
- 7) Finalmente se analizaron las muestras utilizando un ICP de masas.



Figura 27: Conservación de muestras en frascos de tapón rosca.

3.8 ANÁLISIS DE CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO EN EL SUELO

3.8.1 Fundamento.

La determinación de fósforo disponible se realizó por el método AS-10, por el procedimiento de Olsen utilizado por la normativa Mexicana SEMARNAT, 2002. El método se basa en la extracción de fósforo en el suelo a través de una solución de NaHCO_3 a 0.5 M ajustado a un pH de 8.5. Para suelos alcalinos y neutros esta solución extractora disminuye la concentración de Ca soluble por un precipitado de CaCO_3 , Provocando un aumento de la concentración del P.

3.8.2 Reactivos.

- 1) Hidróxido de sodio 1M. Disolver 4g en 100 ml de agua destilada.
- 2) Bicarbonato de Sodio a 0.5M. Disolver 42 g de NaHCO_3 en un litro de agua. Ajustar el pH de la solución a 8.5 mediante unas gotas de Na (OH) 1M.
- 3) Solución de Tartrato de antimonio y potasio al 0.5%. Disolver 0.5g de Tartrato de antimonio y potasio en 100 ml de agua destilada.
- 4) Ácido sulfúrico 14 N. Diluir 194.4 ml de ácido en 500 ml de agua destilada.
- 5) Solución de Molibdato de amonio. Disolver 20g de Molibdato en 300 ml de agua destilada, a continuación agregue lentamente y bajo constante agitación 450 ml de H_2SO_4 14N. Después agregue 100 ml de la solución de tartrato de antimonio y potasio al 0.5, para finalmente diluir todo a un litro de agua destilada. El envase debe taparse con papel aluminio para protección de luz solar.
- 6) Solución reductora de ácido ascórbico. Disolver 0.50g de ácido ascórbico en 100 ml de la solución de molibdato de amonio.
- 7) Estándar de fósforo a 200 ppm. Pesar exactamente 0.8786g de fosfato de potasio monobásico, seco a estufa a 105 C° por una hora. Disolver el KH_2PO_4 en un litro de agua destilada.

8) Solución de fosforo a 5ppm. Diluir 625 μ l de la solución madre de fosforo a 200 ppm en 25 ml de agua destilada.

3.8.3 Materiales.

- a) Papel Whatman No 42.
- b) Tubos Falcón de 45 ml.
- c) Agitador mecánico reciproco, ajustado a 180 rpm.
- d) Balanza Analítica.
- e) Balones de 50 ml.
- f) Espectrofotómetro y celdas de vidrio.

3.8.4 Procedimiento.

1) Pesar 2.5 g de suelo anteriormente secados y tamizado en tubos Falcón.



Figura 28: Muestras de Suelo en Tubos Falcón.

2) Agregar 45 ml de solución extractora de NaHCO_3 , tapar y agitar en suspensión en agitador mecánico por 30 minutos a 180 rpm.



Figura 29: Muestras en Agitador Mecánico por 30 minutos.

3) Filtrar las muestras utilizando papel filtro Whatman No 42 o similar.



Figura 30: Filtración de muestras usando papel Whatman 42.

4) Extraer 5 ml de las muestras filtradas y colocarlas en balones de 50 ml.

5) Agregar 5 ml de la solución reductora de ácido ascórbico, agitar y aforar.

Esperar por 30 minutos de reacción antes de medir las muestras.



Figura 31: Adición de la solución Reductora en las muestras.

6) Preparar una curva de calibración con patrones de 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 a partir del estándar de fósforo de 200ppm.

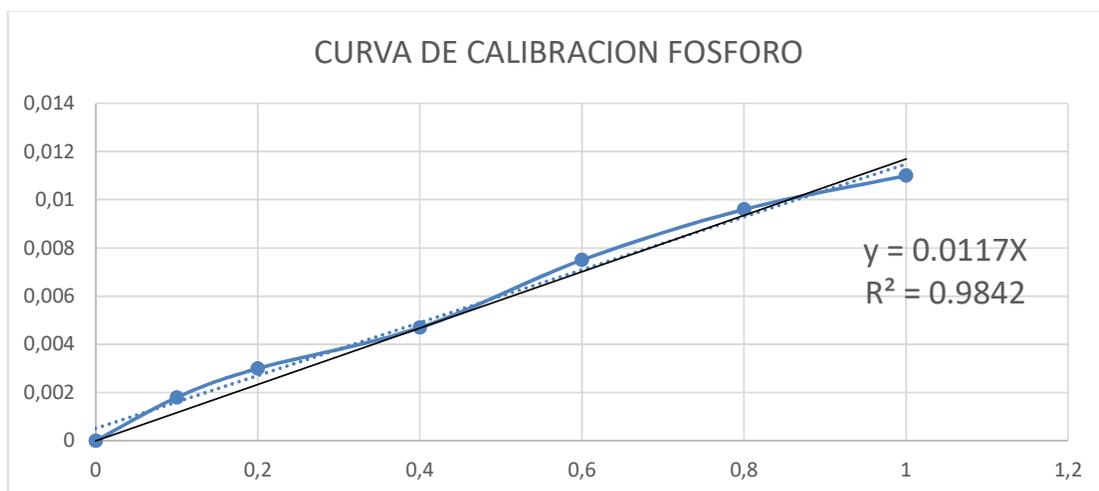


Figura 32: Curva de Calibración Fósforo.

7) Preparar blancos pipeteando 1, 2, 4, 6 y 10 ml de la solución de 5ppm de fósforo y solución extractora de NaHCO_3 en balones de 50 ml. Finalmente agregar 5ml de solución Reductora de ácido ascórbico, agitar y aforar. Esperar por 30 minutos de reacción antes de medir los blancos.



Figura 33: Muestras y blancos listos para ser medidos.

8) Después de los 30 minutos de reacción leer muestras y blancos en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 882 nm. Se recomienda que las muestras sean medidas en un máximo de 30 minutos pasado el tiempo de reacción, debido a la vida útil de la muestra.

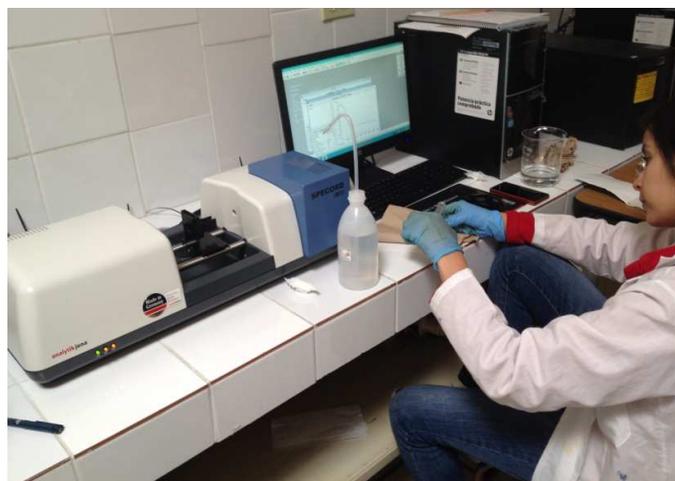


Figura 34: Lectura de muestras en espectrofotómetro a 882 nm de longitud de onda.

3.9 ANÁLISIS DE CONCENTRACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL EN EL SUELO

3.9.1 Fundamento.

Para la determinación del carbono orgánico se realizó utilizando el Método AS-07, de Walkley y Black se basa en la oxidación del carbono orgánico del suelo por medio de una disolución de dicromato de potasio y ácido sulfúrico concentrado donde pasado un cierto tiempo se agrega ácido fosfórico y se titula el dicromato de potasio residual con sulfato ferroso. En este método apenas se detecta entre un 70-84% del carbono orgánico total por lo que se ve necesario un factor de corrección que puede variar entre suelos (SERMARNAT, 2002)

3.9.2 Reactivos.

1. Dicromato de Potasio $K_2Cr_2O_7$ 0.166 M. Disolver 48.82 g de $K_2Cr_2O_7$ en agua destilada y aforar en un balón volumétrico a 1 L.

2. Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

3. Ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4)

4. Difenilamina. Disolver 0.5 de difenilamina en 20 ml de agua y añadir 100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

5. Sulfato ferroso heptahidratado a 1 M. En 80 ml de H_2SO_4 concentrado disolver 278 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y aforar con agua destilada a 1 L en un balón volumétrico.

3.9.3 Materiales.

- a) Balones volumétricos de 1 L.
- b) Matraces Erlenmeyer 500 ml.
- c) Buretas de 50 y 100 ml.
- d) Pipeta volumétrica de 10 ml.

e) Probeta de vidrio 25 ml.

3.9.4 Procedimiento.

1) Pesar 0.5 g de suelo seco y tamizado colocarlo en un matraz Erlenmeyer de 500 ml 2) Adicionar 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0.166 M girar hasta entrar en contacto con el suelo.



Figura 35: Adición de $K_2Cr_2O_7$ 0.166 M al suelo.

3) Agregar 20 ml de H_2SO_4 concentrado a la mezcla anterior y girar nuevamente el matraz por un minuto y dejar reaccionar por 30 minutos sobre una mesa de mad



Figura 36: Adición de H₂SO₄ concentrado.

- 4) Una vez pasados los 30 minutos añadir 200 ml de agua destilada.
- 5) Anadir 5 ml de H₃PO₄ concentrado.
- 6) Agregar de 5 a 10 gotas del indicador difenilamina.
- 7) Titular con la solución de sulfato ferroso FeSO₄·7H₂O hasta obtener una coloración verde claro.



Figura 37: Titulación con sulfato ferroso FeSO₄·7H₂O y cambio de color a verde claro.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS, DISCUSIONES, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 RESULTADOS

4.1.1 Resultados pH.

Se presentan los resultados de pH de las muestras de agua:

Tabla 14:
Resultados pH muestras de agua.

PH		
AGUA DE INUNDACIÓN	P1	6.57
	P2	6.93
	P3	6.99
	P5	6.73
	P6	6.95
	P8	6.42
	P10	7.14
AGUA CANAL DE RIEGO	P2	8.12
	P3	7.36
	P4	7.02
	P6	7.74
	P8	7.58
	P10	7.13
AGUA DE RIO	P9	7.79

Se presentan los resultados de pH de las muestras de suelo:

Tabla 15:
Resultados pH muestras de suelo.

PH	
P1	6.81
P2	6.73
P3	6.68
P4	6.61
P5	6.71
P6	6.39
P7	6.64
P8	6.48
P9	6.51
P10	6.57

Finalmente se realizó un mapa de la dinámica de las propiedades físico químicas, como el potencial hidrógeno (pH) presente en la zona de estudio, ver **Anexo 10 y 11.**

4.1.2 Resultados conductividad eléctrica.

Se presentan los resultados de la conductividad eléctrica de las muestras de agua.

Tabla 16:
Resultados de conductividad eléctrica muestras de agua.

Conductividad eléctrica (ms/cm)		
AGUA DE INUNDACIÓN	P1	0,39
	P2	0,2
	P3	0,26
	P5	0,26
	P6	0,31
	P8	0,4
	P10	0,51
AGUA CANAL DE RIEGO	P2	0,25
	P3	0,28
	P4	0,25
	P6	0,2
	P8	0,22
	P12	0,24
AGUA DE RÍO	P9	0,32

Se presentan los resultados de la conductividad eléctrica de las muestras de suelo.

Tabla 17:
Resultados de conductividad eléctrica muestras de suelo.

Conductividad eléctrica (ms/cm)	
P1	0,3
P2	0,2039
P3	0,222
P4	0,659
P5	0,353
P6	0,2108
P7	0,2022
P8	0,0849
P9	0,251
P10	0,277

Finalmente se realizó un mapa de la dinámica de las propiedades físico químicas, como la conductividad eléctrica presente en la zona de estudio, ver **Anexo 12 y 13**.

4.1.3 Resultados potencial Redox (Eh).

Se presentan los resultados de potencial Redox (Eh) de las muestras de agua:

Tabla 18:
Resultados Eh muestras de agua.

Eh (mV)		
AGUA DE INUNDACIÓN	P1	278.9
	P2	238
	P3	179
	P5	45
	P6	98
	P8	-38
	P10	146.1
AGUA CANAL DE RIEGO	P2	142.3
	P3	176
	P4	145
	P6	94.8
	P8	-38
	P10	111.6
AGUA DE RÍO	P9	118.9

Se presentan los resultados de potencial Redox (Eh) de las muestras de suelo:

Tabla 19:
Resultados Eh muestras de suelo.

Eh (mV)	
P1	207.8
P2	221.1
P3	222.3
P4	243.8
P5	239.3
P6	245.2
P7	258.6
P8	249.1
P9	250.2
P10	247.8

Finalmente se realizó un mapa de la dinámica de las propiedades físico químicas, como el potencial Redox (Eh) presente en la zona de estudio, ver **Anexo 14 y 15**.

4.1.4 Resultados la textura del suelo mediante la Metodología de Bouyoucos.

Tabla 20:
Tabla de lecturas por factor de corrección de temperaturas a 16 C° (-1.26).

Punto	lectura 40 s (g/L)	lectura 2 h (g/L)
P1	38,24	36,74
P2	40,24	38,74
P3	37,24	34,74
P4	33,74	31,74
P5	36,74	35,24
P6	37,24	34,74
P7	30,24	27,74
P8	25,24	24,24
P9	35,24	33,74
P10	33,24	32,24

Tabla 21:
Cálculos con la metodología de Bouyoucos.

Punto	(lectura 40 s)*2	100 - (lectura 40 s)*2	(lectura 2 h)*2	Diferencia
	“Arcilla + limo”	“Arena”	“Arcilla”	“Limo”
P1	76,48	23,52	73,48	3
P2	80,48	19,52	77,48	3
P3	74,48	25,52	69,48	5
P4	67,48	32,52	63,48	4
P5	73,48	26,52	70,48	3
P6	74,48	25,52	69,48	5
P7	60,48	39,52	55,48	5
P8	50,48	49,52	48,48	2
P9	70,48	29,52	67,48	3
P10	66,48	33,52	64,48	2

Tabla 22:
Resultados de texturas según la metodología de Bouyoucos.

Punto	Arcilla %	Arena %	Limo %	Textura de suelo
P1	73,48	23,52	3	Arcillosos
P2	77,48	19,52	3	Arcillosos
P3	69,48	25,52	5	Arcillosos
P4	63,48	32,52	4	Arcillosos
P5	70,48	26,52	3	Arcillosos
P6	69,48	25,52	5	Arcillosos
P7	55,48	39,52	5	Arcillosos
P8	48,48	49,52	2	Arcillo Arenoso
P9	67,48	29,52	3	Arcillosos
P10	64,48	33,52	2	Arcillosos

4.1.5 Resultados Salinidad del suelo.

Para la salinidad se obtuvo los siguientes resultados a partir de la conductividad eléctrica y la ecuación anteriormente descrita en el capítulo 3.

Tabla 23:
Resultados de salinidad.

Salinidad (g/L)	
P1	0,192
P2	0,1305
P3	0,1421
P4	0,4218
P5	0,2259
P6	0,1349
P7	0,1294
P8	0,0543
P9	0,1606
P10	0,1773

Finalmente se realizó un mapa de la dinámica de las propiedades físico químicas, como la salinidad presente en la zona de estudio, ver **Anexo 16**.

4.1.6 Resultados de arsénico total en muestras de aguas.

Se presentan los resultados de la concentración de arsénico total en (ppb) de las muestras de agua:

Tabla 24:
Concentración de Arsénico en Aguas (ppb).

Arsénico (ug/kg)		
AGUA DE INUNDACIÓN	P1	0.1
	P2	0.072
	P3	0.071
	P5	0.128
	P6	0.069
	P8	0.31
	P10	0.131
AGUA CANAL DE RIEGO	P2	0.093
	P3	0.085
	P4	0.078
	P6	0.099
	P8	0.088
	P10	0.085
AGUA DE RÍO	P9	0.11

Finalmente se realizó un mapa de la concentración de Arsénico total en aguas, presente en la zona de estudio, ver **Anexo 17**.

4.1.7 Resultados arsénico total en muestras de suelos.

Para validar el método se utilizó un estándar de referencia de suelos (CCRM-Reference Soil SO-3) donde se analizó el contenido de As total, obteniendo los siguientes datos:

Tabla 25:
Valores Obtenidos del As aplicando Metodología

Muestra de As total (µg/g)		Material de referencia CCRM-Reference Soil SO-3 (µg/g)	Porcentaje de Extracción
Material de referencia analizado	1,7393326	2,51	69,296

Fuente: (Energy, Mines and Resources Canadá, 2009)

A partir del estándar de referencia se puede determinar que el porcentaje de extracción de As en suelos fue de un 69.29% empleando la metodología de los laboratorios de la USC.

Se presentan los resultados de la concentración de arsénico total en (ppb) de las muestras de suelo.

Tabla 26:
Resultados de la concentración As total de las muestras de suelo.

As total (µg/kg)	
P1	4762,611
P2	4830,7056
P3	4502,4861
P4	3634,6899
P5	3240,571
P6	2514,883
P7	2497,0509
P8	1965,803
P9	2761,1714
P10	2313,1213

Finalmente se realizó un mapa de la concentración del arsénico total en el suelo presente en la zona de estudio, ver **Anexo 18**.

4.1.8 Resultados de concentración de fósforo en el suelo.

Previo al análisis del fosforo se realizó una curva de calibración a partir del fosfato de potasio con concentraciones de 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 ,0.8 y 1 ppm (mg/L), obteniendo la absorbancia de cada una de ellas y una correlación de 0.9842.

Tabla 27:
Curva de Calibración de Fósforo.

Fósforo	
Curva de calibración	
Concentración	Absorbancia
0	0
0,1	0,0018
0,2	0,003
0,4	0,0047
0,6	0,0075
0,8	0,0096
1	0,011

Se obtuvieron los siguientes resultados de absorbancia para cada punto:

Tabla 28:
Absorbancia de las muestras de suelo.

Absorbancia	
P1	0.0462
P2	0.0267
P3	0.0267
P4	0.0665
P5	0.0665
P6	0.0665
P7	0.0218
P8	0.0390
P9	0.1289
P10	0.0568

Se presentan los resultados de la concentración de fosforo en (ppm) en relación volumen y peso (mg/L) y (mg/kg) respectivamente, a partir de la ecuación descrita en la curva de calibración y los valores de absorbancia de cada uno de los puntos de muestreo.

Tabla 29:
Concentración Fosforo en Volumen (ppm).

Volumen	
Fósforo (mg/L)	
P1	3,9487
P2	2,2821
P3	2,2821
P4	5,6838
P5	5,6838
P6	5,6838
P7	1,8632
P8	3,3333
P9	11,0171
P10	4,8547

Tabla 30:
Concentración Fosforo en Peso (ppm).

Peso	
Fósforo (ppm)	
P1	78,1553
P2	45,4320
P3	44,9276
P4	113,0737
P5	112,8088
P6	112,2918
P7	36,9824
P8	66,5549
P9	219,0103
P10	96,8886

Finalmente se realizó un mapa de la concentración de Fósforo disponible en suelos, presente en la zona de estudio, ver **Anexo 19**.

4.1.9 Resultados concentración de carbono orgánico total en el suelo.

Se presentan los resultados obtenidos de la titulación para determinar del COT de las muestras de suelo.

Tabla 31:
Volumen titulado para la determinar el COT.

Volumen titulado (ml)	
P1	4,7
P2	3,2
P3	3,9
P4	4,7
P5	4,7
P6	6,3
P7	4,7
P8	3,2
P9	2,3
P10	4,7
BLANCO	7,3

A partir de la siguiente formula y los volúmenes titulados para determinar el COT se obtienen los siguientes resultados

$$\% C_{organico} = \frac{(B - T)}{g} * N * 0.39 * Fh$$

Dónde:

B = Volumen titulado para blanco.

T=Volumen titulado para muestras.

N=Normalidad del FeSO₄ (1M).

g= Peso de la muestra empleado.

Fh= Factor de corrección de humedad (1.298) (SERMARNAT, 2002)

Tabla 32:
Resultados del porcentaje de COT en las muestras de suelo.

Carbono orgánico total COT (%)	
P1	2,54
P2	3,96
P3	3,42
P4	2,6
P5	2,51
P6	1,01
P7	2,59
P8	4,05
P9	4,95
P10	2,61

Finalmente se realizó un mapa de la concentración del carbono orgánico total en el suelo presente en la zona de estudio, ver **Anexo 20**.

4.1.10 Resultados de arsénico total en muestras planta de arroz y grano.

4.1.10.1 Resultados de la planta.

Se presentan los resultados de la concentración de arsénico total en (ppb) de las muestras de hoja de la planta de arroz.

Tabla 33:
Resultados de la concentración As total de las muestras de hoja.

As total (ug/kg)	
P1	429,5145
P2	364,8256
P3	741,2912
P4	580,9699
P5	496,6345
P6	636,1910
P7	435,0485
P8	479,6359
P9	327,9132
P10	1125,9870

Finalmente se realizó un mapa de la concentración del arsénico total en la hoja presente en la zona de estudio, ver **Anexo 21**.

Se presentan los resultados de la concentración de arsénico total en (ppb) de las muestras de tallo de la planta de arroz.

Tabla 34:
Resultados de la concentración As total de las muestras de tallo.

As total (ug/kg)	
P1	122,2542
P2	122,4912
P3	202,1187
P4	134,3963
P5	433,7048
P6	130,8405
P7	101,1044
P8	152,9134
P9	409,5407
P10	23697,4804

Finalmente se realizó un mapa de la concentración del arsénico total en el tallo presente en la zona de estudio, ver **Anexo 22**.

4.1.10.2 Resultados de grano de arroz.

Se presentan los resultados de la concentración de arsénico total en (ppb) de las muestras de grano de arroz.

Tabla 35:
Resultados de la concentración As total de las muestras de grano de arroz.

As total (ug/kg)	
P4	165,6092
P5	237,2597
P7	157,4963
P8	148,8569
P9	222,2179

Finalmente se realizó un mapa de la concentración del arsénico total en el arroz presente en la zona de estudio, ver **Anexo 23**.

Finalmente se presentan los resultados de la concentración de arsénico total en (ppb) en muestras recolectadas en la apiladora de arroz central de la zona.

Tabla 36:
Resultados de la concentración As total en muestras de la apiladora.

As total (ug/kg)	
Planta (Apiladora)	554,5619
Polvillo de arroz (Apiladora)	1340,3437
Arroz (Apiladora)	310,3137
Arrocillo (Apiladora)	260,7318

4.2 DISCUSIONES

4.2.1 Relación entre arsénico total en agua, suelo y planta.

La concentración media de As Total obtenida en este estudio para agua, suelo, grano de arroz recolectado en campo y grano de arroz, arrocillo y polvillo de arroz de la apiladora central de la zona de estudio es (0.00012; 3.302; 0.186;0.301;0.260;1.340 mg/kg) respectivamente. Según la normativa ecuatoriana (TULSMA, 2014) los límites máximos permisibles para aguas de uso agrícola o de riego es (0.1 ppm) y calidad de suelo para uso agrícola (5 ppm), estas concentraciones se encuentran por debajo del umbral lo que no representa un riesgo significativo. Sin embargo las concentraciones medias del grano de arroz en campo y de la apiladora se encuentran por encima de los límites establecidos a nivel nacional (0.1 ppm) por (NTE INEN 1234, 2014) e internacional (0.2 ppm) por (CODEX Alimentarius Commission, 2016). Finalmente las concentraciones medias de As total en hoja en la provincia de El Oro comparadas con Guayas fueron el doble (0.561 mg/kg) y comparado con los Ríos fue casi cinco veces el valor mientras que las concentraciones medias de As total en el tallo fueron iguales en el Guayas y comparado con los Ríos es casi el doble (0,201 mg/kg).

Tabla 37:
Arsénico total en hojas y tallos de planta de arroz en las provincias de Guayas, los Ríos y El Oro.

Provincias	As total (mg/kg)	
	Hoja	Tallo
Guayas	0,286	0,201
Los Ríos	0,123	0,091
El Oro	0,561	0,201

Fuente: (Otero, 2016)

A continuación se presentan graficas que relacionan el As total en agua de inundación y suelo con respecto al contenido de As total en la planta (grano, hoja y tallo) Ver **Figura 38:**

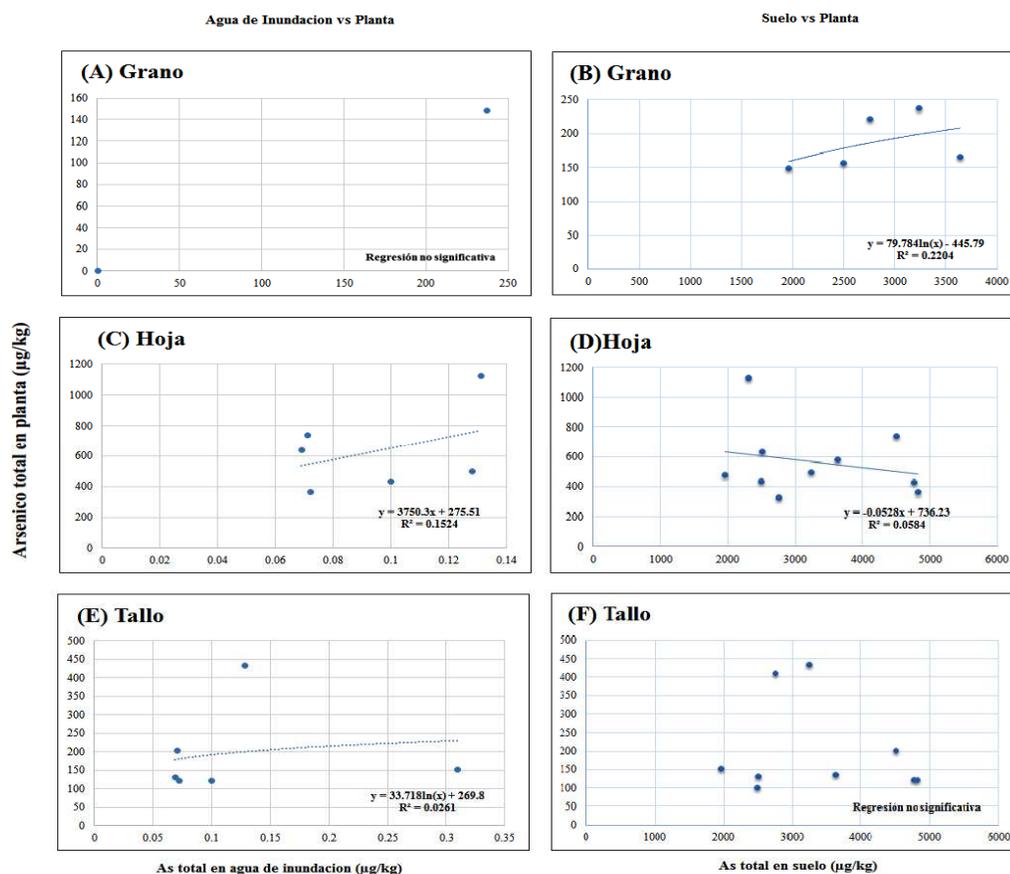


Figura 38: Correlaciones entre el arsénico total en agua de inundación y el arsénico total en el suelo con A, B) Arsénico en el grano de arroz, C, D) arsénico en la hoja, E,F) arsénico en el tallo G,H).

Las relaciones entre las concentraciones de As total en las muestras de agua de inundación vs hoja y As en suelo vs hoja sus correlaciones fueron poco significativas y se ajustaron a un modelo lineal (Figura 38C, 38D), Sin embargo en las relaciones entre As total de agua de inundación vs tallo y As total en suelo vs grano de arroz sus correlaciones fueron poco y medianamente significativas respectivamente ajustándose a un modelo logarítmico (Figura 38B, 38E). No se observó una correlación significativa para las relaciones entre As total en agua de inundación vs grano de arroz y As total en suelo vs tallo (Figura 38A, 38F).

Los estudios realizador por (Song, Zhao, McGrath, & Luo, 2006) (Takahashi, Minamikawa, Hattori, Kurushima, Kihou, & Yuita, 2004) mostraron una clara

relación entre las concentraciones de As total en agua vs grano de arroz aunque no se observó correlación significativa con el As total en el suelo, esto sugiere que la disponibilidad de As en el suelo se debe a una interacción compleja entre diferentes parámetros edáficos (pH, Eh, COT y P). Sin embargo en el presente estudio, las concentraciones de As total en agua vs grano de arroz no mostraron una relación, en la concentración de As total en suelo se observó una correlación significativa (**Figura 38A, 38B**).

La relación entre el As total en el grano de arroz vs tallo se ajusta a una función logarítmica con una correlación muy significativa (**Figura 39**), esto indica que la bioacumulación del As total en las plantas se encuentra estrechamente relacionado con la concentración del As en el (suelo y /o agua de inundación). La relación encontrada por (Otero, 2016) del As total en el tallo vs la concentración de As en el grano de arroz en las provincias del Guayas y los Ríos es similar con la relación encontrada en la provincia de El Oro confirmando que, la transferencia de As de la planta al grano parece estar fuertemente controlada fisiológicamente, de modo que a medida que aumenta la concentración en el tallo, aumenta en el grano (Otero, 2016)

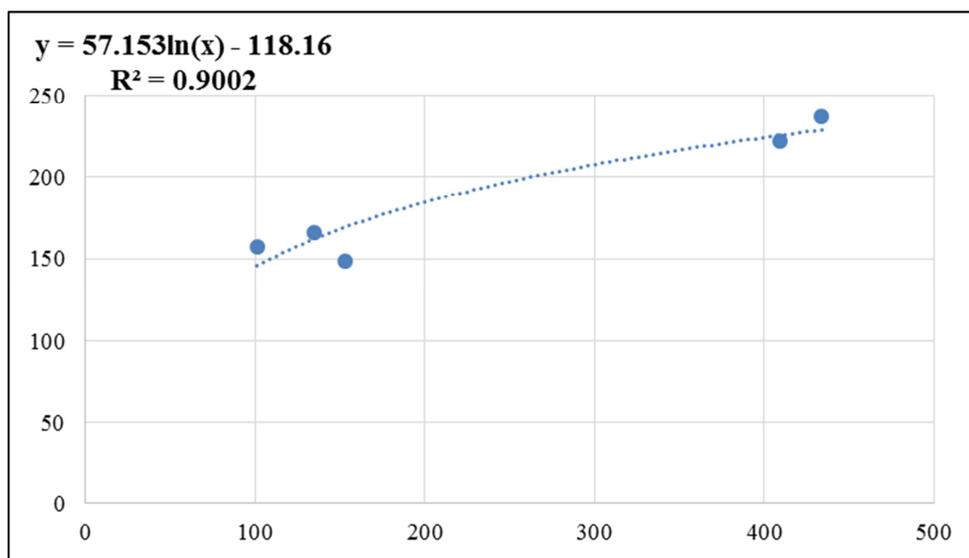


Figura 39: Correlación entre As total en tallo y grano de arroz.

4.2.2 Relación entre arsénico total en suelo y variables edáficas.

A continuación se presentan gráficas que relacionan el As total en el suelo con respecto a las variables edáficas Ver **Figura 40:**

La relación entre la concentración de As total en las muestras de suelo vs pH y Eh fueron altamente significativas y se ajustaron a un modelo lineal (**Figura 40A, 40B**). Además en las relaciones entre As total del suelo vs fosforo, salinidad y conductividad fueron poco y medianamente significativas respectivamente, ajustándose a un modelo logarítmico (**Figura 40C, 40E, 40F**). Finalmente no se observó una correlación significativa para las relaciones entre As total en suelo vs COT (**Figura 40D**).

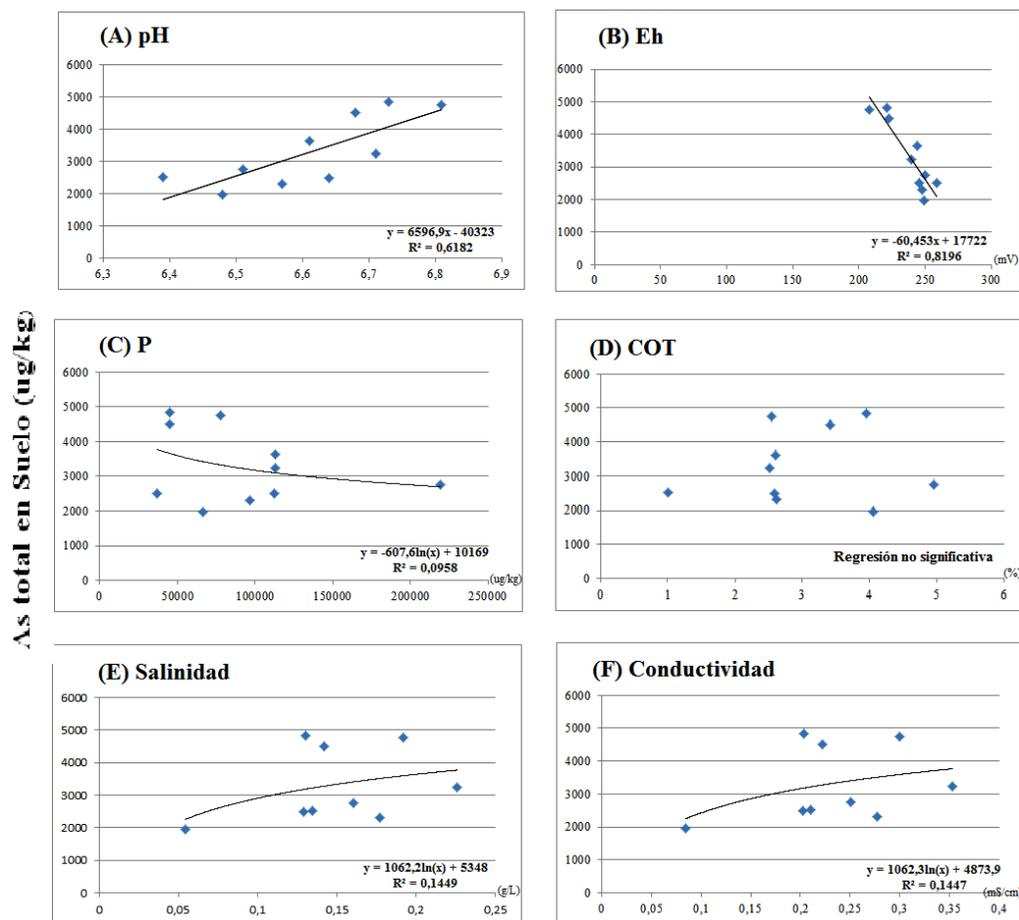


Figura 40: Correlaciones entre el arsénico total en el suelo con A, B) pH y Eh, C, D) P y COT, E,F) Salinidad y Conductividad G,H).

(Fu, Chen, Bi, He, Ren, & Xiang, 2011) dice que la movilidad del As incrementa en suelos ácidos con pH menores a 5, mientras que las muestras de suelo analizadas presentaron un pH medio de 6.61 donde según la clasificación del suelo en cuanto a su valor de pH de la SEMARNAT es neutro Ver **Tabla 8**.

En el presente estudio debido a los valores medios de pH (6.61) y Eh (238,52 mV), es posible determinar que el suelo es rico en iones de H_2AsO_4^- ver **Figura 1**.

(Wei, 2013), Encontró que la presencia de fosfatos reduce la presencia de As en el suelo, encontrando correlaciones positivas entre el P y As disponible. En el

siguiente estudio se analizó el fósforo orgánico, el cual por procesos de mineralización por microorganismos del suelo, libera fosfatos a partir de moléculas orgánicas de fósforo disuelto y fósforo orgánico coloidal (Undurraga, 2013). Esta mineralización también depende de la humedad, pH y relación de C/P en el medio (Conti, 2000). En la **Figura 40C** se presenta un modelo logarítmico y una relación inversamente proporcional entre la concentración del P orgánico y el As total en el suelo, demostrando lo antes dicho por Wei. Finalmente se analizó el contenido de fósforo en el suelo obteniendo una media de 92.61 ppm la cual según Division of Agriculture Research and Extension de la Universidad de Arkansas 2010, ver **Tabla 37**, pertenece a un nivel arriba del óptimo.

El contenido de la materia orgánica también interviene en la disponibilidad del As en la planta, ya que puede aumentar o no la concentración del metal. (Fu, Chen, Bi, He, Ren, & Xiang, 2011) (Batista, Souza, & Souza, Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption, 2011). En los datos analizados no se encontró una correlación significativa ver **Figura 40D** al igual que Wei J. *et al*, en el año 2013 obtuvieron que las concentraciones de As total en el suelo tienen una correlación poco significativa con el COT. Sugiriendo que el COT presente en el suelo de los arrozales podría reducir la disponibilidad para la planta de arroz. La media de COT en suelos usados para cultivos de arroz de las provincias de los Ríos y Guayas fue de 1.9 % (Otero X, 2016), mientras que la media del carbono en la provincia de El Oro fue de 3.02 %, siendo casi el doble del contenido de carbono orgánico total.

Finalmente se puede aprovechar la relación directa que existe entre la conductividad eléctrica (CE) y la cantidad de sales disueltas en la solución del suelo (salinidad) (SERMARNAT, 2002) El valor medio de la conductividad eléctrica de las muestras analizadas fue 0.2338 ms/cm, donde la (SERMARNAT, 2002) lo describe como un suelo no salino, Ver **Tabla 9**.

4.3 CONCLUSIONES

-Los estudios realizados en el grano de arroz de la zona de la Cuca, en la provincia de El Oro, mostraron elevados niveles de As, excediendo hasta doble el grano de arroz, el triple el arroz de la apiladora y trece veces el polvillo de arroz el límite permisible nacional, esto se debe a que la bioacumulación del As en la planta está relacionada con la disponibilidad del As en el suelo y agua, además de la relación fisiológica entre la planta y el grano donde al aumentar la concentración en el tallo aumenta en el grano.

-A partir de los datos obtenidos en las provincias de Guayas y Los Ríos se concluyó que el contenido de As en hojas y tallos de la planta de arroz en El Oro son superiores que las concentraciones en Los Ríos pero son iguales en tallo y el doble en hoja con respecto al Guayas.

- Según el mapa de la dinámica de As en el suelo muestra concentraciones altas en la zona nororiental, esto se debe al mal manejo del material residual el cual contiene altos contenidos de arsénico, el mismo que posteriormente es utilizado como abono.

-Las variables edáficas como pH y COT no influenciaron en la disponibilidad del As total en el suelo, ya que no se encontraron relaciones directas con el metaloide. Sin embargo el P y el Eh en condiciones oxidantes disminuyeron la disponibilidad del As total en el suelo.

-La concentración de As total en el grano depende de la transferencia fisiológica de la planta, en donde si la concentración de As total en el suelo aumenta también aumenta en el tallo.

4.4. RECOMENDACIONES

- Se recomienda descartar el material residual que queda después de la cosecha (tallos y hojas) ya que este contiene altos niveles de As.

-La zona suroccidental donde existen altas concentraciones de As en planta y agua es utilizada por el INIAP para cultivos experimentales de arroz, se recomienda controlar el tipo de fertilizantes y pesticidas que se utilizan ya que podrían ser los principales causantes de esta contaminación.

-Se recomienda para reducir las altas concentraciones de As en el grano arroz, fertilizar de acuerdo a las recomendaciones que se obtengan de los análisis de suelos de la zona, asumiendo una cultura donde los químicos sean la última opción al erradicar las plagas.

BIBLIOGRAFÍA

- Abedin, M., Meharg, A., & Feldmann, J. (2002). Uptake kinetics of arsenic species in rice plant. *Plant Physiol*, 8-9.
- Adriano, C. (2001). Trace elements in the terrestrial environment. *Biogeochemistry bioavailability and risks of metals*, 5-10.
- Arias, M. (2008). Desarrollo De Procedimientos Para La Validación De Métodos De Análisis De Metales En Agua Por Espectrometría De Absorción Atómica. *Tesis de Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente. Departamento de Ciencias de la Tierra y de la Construcción*. Sangolqui, Ecuador.
- Banco central del Ecuador. (2014). *Reporte de Coyuntura Sector Agropecuario*. Recuperado el 8 de Marzo de 2015, de <http://contenido.bce.fin.ec/documentos/PublicacionesNotas/Catalogo/Encuestas/Coyuntura/Integradas/etc201401.pdf>
- Barán, E. (1995). *Química Bioinorgánica*. Madrid: McGraw-Hill.
- Barrachina, A., Carbonell, F., & Beneyto, J. (1995). *Arsénico en el Sistema Suelo-Planta*. Madrid: Universidad Alicante.
- Batista, B. (2010). Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilian through rice consumption. *Laboratory of Toxicology and metal speciation*, 8-12.
- Batista, B., Souza, J. M., & Souza, S. S. (2011). Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption. *Hazardous Materials*, 5-15.

- Beaty, Richard, J., & Keber, S. (1993). Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry. *Perkim Elemer Corporation*, 89-150.
- Bennett, J. (1999). Heavy metals in wild rice from northern Wisconsin. *Biological Resources Division*, 25-35.
- Blanes, P. (2006). Aplicación de un diseño central compuesto para la determinación de especies orgánicas e inorgánicas de arsénico en agua por HPLC-HG-AAS. *Facultad de Agroindustrias U.N.N.E.* Chaco, Argentina.
- Cámara, C. (2001). *Toma y tratamiento de muestras*. Madrid: Síntesis.
- Cano, M. (2014). Control de la Toxicidad en Arroz de Procedencia Iraní. Tesis de Ingeniería. Facultad de Ciencias y Tecnología de los Alimentos. *Facultad de Ciencias y Tecnologías de los Alimentos, Universidad de Miguel Hernandez de Elche*. Alicante, España.
- Carbonell, A. (1995). *Arsénico en el sistema suelo-planta Significado ambiental*. . Alicante: Vidal Leuka.
- Chatterjee, A. (1999). Determination of total cationic and total anionic arsenic species in oyster tissue using microwave-assisted extraction followed by HPLC-ICP-M. *Environmental Chemodynamics Section*, 50-135. Tsukuba, Japón.
- Chen, W., Chi, Y., Taylor, L., Lambers, H., & Finnegan, P. (2010). Disruption of ptLPD1 or ptLPD2, genes that encode isoforms of the plastidial lipoamide dehydrogenase, confers arsenate hypersensitivity in Arabidopsis. *Plant Physiol*, 20-45.
- Clements, H., & Munson, J. (1947). Arsenic Toxicity Studies in soil and culture solution. *Plant Physiol*, 151-171.

- Conti, M. (2000). *Principios de Edafología*. FAUBA.
- Dewis, J., & Freitas, F. (1970). *Physical and chemical methods of soils and water analysis*. FAO. Roma.
- Espinoza, L. (2010). Agricultura y Recursos Naturales, como interpretar resultados de análisis de suelos. *Division of Agriculture Research and Extension, University of Arkhansas System*.
- FAO. (2009). Guía para la descripción de suelos. *Manual para la Agricultura y la Alimentación*, 111.
- FAO. (2011). Comité del Codex sobre Contaminantes de los Alimentos. *Organizacion de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación*, 28.
- FAO. (2015). Comité del Codex sobre Contaminantes de los Alimentos la Norma General para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos CODEX STAN 193-1995. . *Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación*. .
- Francesconi, K., & Kuehnelt, D. (2001). Arsenic compounds in the environment In *Environmental Chemistry of Arsenic. Frankenberger W.T.*
- Fu, Y., Chen, M., Bi, X., He, Y., Ren, L., & Xiang, W. (2011). Occurrence of arsenic in brown rice and its relationship to soil properties from Hainan Island, China. *Environ Pollution*, 62-159.
- García, S. (2013). Estudios de especiación de arsénico y acumulación de metales en muestras de interés medioambiental. *Tesis Doctoral de la Universidad Politécnica de Madrid*. Madrid, España.

- Heitkemper, D. (2001). Determination of total and speciated arsenic in rice by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrom*, 50-62.
- Hughes, M. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicol Lett*, 1-16.
- IDEAM. (2007). Dureza total en agua con edta por volumetría. *Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia*. Bogota, Colombia.
- INEC. (2010). *Censo poblacional y de vivienda Ecuador*. Recuperado el 5 de Marzo de 2015, de <http://www.ecuadorencifras.gob.ec/base-de-datos-censo-2010/>
- INIAP. (2006). Metodologías de química de suelos. Quito: Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias. *Compilado por Cartagena, Yamil*.
- Instituto Espacial Ecuatoriano. (2014). Geo Pedología de la provincia de El Oro.
- Instituto interamericano de ciencia agrícolas de la OEA . (1966). Simposio de salinidad. . *Universidad Agraria, La Molina*.
- Jacobs, L. (1970). Arsenic residue toxicity to vegetable crops grown on Plainfield sand. *Plant Physiol* .
- Jiménez, M. (2013). *Analisis de metales en aceites lubricantes automotrices usados por espectroscopia de AA*. Recuperado el 20 de Julio de 2015, de [http://itzamna.bnct.ipn.mx:8080/dspace/bitstream/123456789/8061/1/JIMENEZ%20MACIAS .pdf](http://itzamna.bnct.ipn.mx:8080/dspace/bitstream/123456789/8061/1/JIMENEZ%20MACIAS.pdf)

- Jitaru, P. (2016). Exposure assessment of arsenic speciation in different rice types depending on the cooking mode. *Université Paris-Est. Anses, Laboratory for Food Safety*.
- La Hora. (2016). *Se afianza producción arrocerera en El Oro*. Recuperado el 25 de Marzo de 2015, de http://www.lahora.com.ec/index.php/noticias/show/1101512127/-1/Se_afianza_producci%C3%B3n_arrocerera_en_El_Oro.html#.VhV5gflVikp
- Leep, N. (1981). Effect of heavy metals pollution on plants. *Applied Science Publishers*.
- Litter, M., Armienta, M., & Farias, S. (2009). *IBEROARSEN Metodologías analítica para la determinación y especiación del arsénico en aguas y suelos*. Argentina.: CYTED.
- Mahimairaja, S., Bolan, N., Adriano, D., & Robinson, B. (2005). Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. *Agron*, 1-82.
- Mandal, B., Ogra, Y., & Suzuki, T. (2001). Identification of dimethylarsenous and monomethylarsenous acids in human urine the arsenic-affected areas UN West Bengal, India. *Chem Res Toxicol*, 371-378.
- Manson, B. (1992). Preparation of soil sampling protocols. *sampling techniques and strategies, US EPA.*, 50-62.
- Marquez, M. (2009). Manual De Prácticas Del Espectrofotómetro De Absorción Atómica Gbc 932 AA. *Ingeniería Química, Facultad De Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana*. Veracruz, México.

- Marsh, J. (1836). Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed. *Edinburgh New Philos.*
- Meharg, A., & Macnair, M. (1990). An altered phosphate uptake system in arsenate tolerant *Holcus lanatus* L. *Edinburgh New Philos.*
- Meharg, A., Williams, P., Adamako, E., Lawgali, Y., Deacon, C., Villada, A., y otros. (2009). Geographical variation in total and inorganic arsenic content of polished (white) rice. *Environ Sci Technol.*
- Melgar, M. (2014). Total contents of arsenic and associated health risk in edible mushrooms, mushrooms supplements and growth substrates from Galicia, Spain. *Department of Toxicology, University of Santiago de Compostela. Lugo, España.*
- Ministerio de Coordinación de la Producción, Empleo y Competitividad. (2011). Agendas para la transformación productiva territorial: Provincia de El Oro. Quito Ecuador.
- MINSA. (2011). Guía Técnica: Guía de Práctica Clínica para el Diagnóstico y Tratamiento de la Intoxicación por Arsénico. *Ministerio de Salud del Perú.*, 26.
- Molina, J., & Jacome, A. (2009). Técnicas Experimentales de Calidad y Tratamiento de Aguas. *Universidad de Coruña*, 5.
- Moreno, J. (2010). Recuperación de suelos mineros contaminados con arsénico mediante fitotecnologías. *Departamento de Química Agrícola, Universidad Autónoma De Madrid. Madrid, España.*
- Moreno, J. (2012). Fertilidad de los Suelos a través de la Regionalización de Variables Edafológicas mediante Herramientas Geoestadísticas, en Seis

Cantones del Ecuador. *Universidad Mayor de San Simón, Centro de Levantamientos Aeroespaciales y Aplicaciones SIG*. Cochabamba, Bolivia.

Mudhoo, A., Sharma, S., Garg, V., & Tseng, C. (2011). Arsenic: An overview of applications, health and environmental concerns and removal processes. *Environ Sci Technol*.

Muñoz, A. (2012). *Historia del veneno, de la cicuta al polonio*. Madrid: Debate.

MVOTMA. (1996). Manual de Procedimientos Analíticos para Aguas y Efluentes. . *Ministerio de Vivienda Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente.*, 174.

Narukawa, T. (2008). The extraction and speciation of arsenic in rice flour by HPLC-ICP-MS. *Inorganic Analytical Chemistry Division of Japan.*, 29-43.

NTE INEN 1107 (1983). *Determinación del Calcio-Método EDTA*. Instituto Ecuatoriano de Normalización .Consejo Directivo del INEN.19 de Abril de 1984

NTE INEN 1234 (2014). *Granos y cereales, Arroz Apilado, requisitos*. Instituto Ecuatoriano de Normalización, Granos y cereales, arroz pilado, requisitos, Quito, Ecuador.

NTE INEN 23 (2012).*Aceites de arroz, requisitos*. Instituto Ecuatoriano de Normalización, Tecnología de los alimentos, aceites y grasas comestibles, grasas y aceites animales y vegetales, aceite de arroz, Quito, Ecuador.

NTE INEN 2532 (2010). *Especies y condimentos, requisitos*. Instituto Ecuatoriano de Normalización, Tecnología de alimentos, especias y condimentos, aditivos alimenticios, requisitos, Quito – Ecuador.

NTE INEN 2595 (2011). *Granolas, requisitos*. Instituto Ecuatoriano de Normalización, Tecnología de los alimentos, cereales, leguminosas y productos derivados, granola, requisitos, Quito, Ecuador.

NTE INEN 269 (1978). *Conservas vegetales y contenido de Arsénico*. Instituto Ecuatoriano de Normalización, Tecnología de alimentos, aditivos alimenticios, sal para consumo humano, requisitos, Quito, Ecuador.

NTE INEN 57 (2015). *Sal para consumo humano, requisitos*. Instituto Ecuatoriano de Normalización, Tecnología de alimentos, aditivos alimenticios, sal para consumo humano, requisitos, Quito, Ecuador.

OPS. (2001). Fichas técnicas de plaguicidas a prohibir o restringir incluidos en el acuerdo No. 9 de la XVI Reunión del Sector Salud de Centroamérica y República Dominicana (RESSCAD). *Proyecto PLAGSALUD OPS/OMS*. . San José, Costa Rica.

Otero, X. (2016). Arsenic in rice agrosystems (water, soil and rice plants) in Guayas and Los Ríos provinces, Ecuador. *Departamento de Edafología e Química Agrícola, Facultad de Biología, Universidad de Santiago de Compostela*. Santiago de Compostela, España.

Panaullah, G., Alam, T., Hossain, B., Loeppert, H., Lauren, J., Meisner, A., y otros. (2009). Arsenic toxicity to rice (*Oryza sativa* L.) In Bangladesh. *Plant Soil*, 31-39.

Pizarro, I. (2003). Evaluation of stability of arsenic species in rice. *Bioanal Chemical*.

Raab, A., & Feldmann, J. (2005). Arsenic speciation in hair extracts. *Bioanal Chemical*.

Raber, G. (201). An improved HPLC-ICPMS method for determining inorganic arsenic in food: Application to rice, wheat and tuna fish. *Bional Chemical*.

- Reed, J., & Sturgis, M. (1936). Toxicity from arsenic compounds to rice on flooded soils. *Agron.*
- Remache, A. (2013). Validación de métodos para el análisis de metales en diferentes matrices por espectrofotometría de absorción atómica. *Universidad Central del Ecuador, Facultad de Ingeniería Química*. Quito, Ecuador.
- Rocha, E. (2000). *Principios básicos de espectroscopia*. México: UACH.
- Rojas, C. (2009). Interpretación de disponibilidad del fósforo en los suelos de Chile. *Central Regional de Investigación INIA La Platina*. La Platina, Chile.
- Rojas, L. (2010). Caracterización de la salinidad de los suelos en extractos procedentes de varias relaciones suelo: agua. *Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (CORPOICA), Biblioteca Agropecuaria de Colombia*. Medellín, Colombia.
- Schoof, R. (1999). A market basket survey of inorganic arsenic in food. *Food Chem Toxicol*, 29-50.
- SEMARNAT, & SAGARPA. (2010). Salinidad del suelo. *Secretaría de agricultura, ganadería, desarrollo rural, pesca y alimentación*.
- SERMARNAT. (2002). Norma Mexicana Nom-021 Para las Especificaciones de Fertilidad, Salinidad y Clasificación de Suelos, Estudios, Muestreos y Análisis. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*, 39-45.
- Serrano, E., & Vargas, H. (2005). Evaluación de la fertilidad de los suelos del departamento de Cundinamarca utilizando métodos geoestadísticos. *Análisis Geográficos*.
- Skoog, D. (1998). *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill.

- Smedley, P., & Kinniburgh, D. (2002). Behavior and distribution of arsenic in natural water. *Geochem.*
- Smith, E. (2007). Arsenic uptake and speciation in rice plants grown under greenhouse conditions with arsenic contaminated irrigation water. *Centre for Environmental Risk Assessment and Remediation*. Mawson Lakes, Australia.
- Song, J., Zhao, J., McGrath, S., & Luo, Y. (2006). Influence of soil properties and aging on arsenic phytotoxicity. *Environ Toxicol Chem*, 1663-1670.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater . (2005). Ascorbic Acid Method 4500-P E. *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation*. New York, USA.
- Takahashi, Y., Minamikawa, R., Hattori, K., Kurushima, K., Kihou, N., & Yuita, K. (2004). Arsenic behaviour in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods. *Environ Sci Technol*, 1038-1044.
- Torres, S. (2011). Especies arsenicales y bioaccesibilidad en arroces comercializados en Argentina y Bolivia. *Bioaccesibilidad de arsénico y mercurio en alimentos con potencial riesgo toxicológico*. Valencia, España.
- Undurraga, P. (2013). Concepto de Fertilidad Fosfatada en Suelos Volcánicos. *Centro Regional de Investigación Remehue, Instituto de Investigadores Agropecuarias*. Medellin, Colombia.
- United States Department of Agriculture. (1996). Soil survey laboratory methods manual. *Soil Survey Investigations Report N° 42*, 693.

- USDA. (2006). Foreign Agricultural Service Global Agriculture Information Network Report CH6064. *Peoples Republic of China, FAIRS Product Specific Maximum Levels of Contaminants in Foods.*
- Valencia, E., & Hernandez, B. (2002). Muestreo de suelos, preparación de muestras y guía de campo. *UNAM.*
- Vascones, M. (2012). Validación del método de espectrofotometría de absorción Atómica electrotermica para la determinación de cobre y Vanadio en aguas limpias y residuales. *Universidad central del Ecuador, Facultad de ciencias químicas.* Quito, Ecuador.
- Vázquez, A., & Bautista, N. (1993). Guía para interpretar el análisis químico de suelo y agua. *Departamento de Suelos, Universidad Autónoma de Chapingo.* México Df, México.
- Volke, T. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides muestreo y alternativas para su remediación.* México DF: Instituto Nacional de Ecología (INE-Semarnat) Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales Instituto Nacional de Ecología.
- Wei, J. (2013). Evaluation of potencial effects of soil available phosphorus on soil arsenic availability and paddy raice inorganic arsenic content. *School of Earht Sciences and Resources.* Beijing, China.
- WHO. (1989). Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. . *Report of the Joint FAO/WHO ExpertCommittee on Food Additives Series 776.*
- Woolson, E. (1972). Effects of fertiliser materials and combinations on the phytotoxicity, availability and content of arsenic in corn. *Sci Fd Agric.*

- Woolson, E. (1973a). Arsenic phytotoxicity and uptake in six vegetable crops. *Environ Sci Technol.*
- Woolson, E. (1973b). Persistence and reactions of ¹⁴C-cacodylic acid in soils. *Environ Sci Technol.*
- Woolson, E. (1975). Arsenical Pesticides. *American Chemical Society Symposium Vol. 7, American Chemical Society.*
- Woolson, E., Axley, J., & Kearney, P. (1971). Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods and response to corn (*Zea mays* L.). *Soil Sci Soc.*
- Zhao, F., Ma, J., Meharg, A., & McGrath, S. (2009). Arsenic uptake and metabolism in plants. *New Phytol.*