



**UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA**

**“CALIDAD, PERTINENCIA Y CALIDEZ”**

**UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD**

**CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**TEMA:**

**“EVALUACIÓN DE NIVELES DE Cd, Pb Y Hg EN RAÍCES DE *Rhizophora mangle L.*  
EN CUATRO LOCALIDADES DE MUESTREO DEL PERFIL COSTANERO DE LA  
PROVINCIA DE EL ORO EN ÉPOCAS DE SEQUÍA Y LLUVIA, 2014.”**

**AUTORA**

**Estefanía Alexandra Molina Gorozabel**

**TUTOR**

**Dr. Víctor Hugo González Carrasco, Mg. Sc.**

**MACHALA – EL ORO - ECUADOR**

**2015**

## **CERTIFICACIÓN.**

El presente trabajo de titulación “**EVALUACIÓN DE NIVELES DE Cd, Pb Y Hg EN RAÍCES DE *Rhizophora mangle L.* EN CUATRO LOCALIDADES DE MUESTREO DEL PERFIL COSTANERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO EN ÉPOCAS DE SEQUÍA Y LLUVIA, 2014.**”, realizado por la autora Srta. Estefanía Alexandra Molina Gorozabel, egresada de la Carrera de Ingeniería Química, ha sido prolijamente dirigido y revisado, por lo tanto autorizo su presentación previa a la obtención del título de Ingeniera Química.

---

Dr. Víctor Hugo González Carrasco, Mg. Sc.

**TUTOR DE TRABAJO DE TITULACIÓN.**

## **CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORÍA.**

Yo Estefanía Alexandra Molina Gorozabel, con cédula de ciudadanía 131151470-5, egresada de la Carrera de Ingeniería Química de la Unidad Académica, de la Universidad Técnica de Machala, responsable del presente Trabajo de Titulación **“EVALUACIÓN DE NIVELES DE Cd, Pb Y Hg EN RAÍCES DE *Rhizophora mangle L.* EN CUATRO LOCALIDADES DE MUESTREO DEL PERFIL COSTANERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO EN ÉPOCAS DE SEQUÍA Y LLUVIA, 2014.”**, certifico que la responsabilidad de la investigación, resultados y conclusiones del presente trabajo pertenecen exclusivamente a mi autoría; una vez que ha sido aprobada por mi Tribunal de Sustentación autorizando su presentación. Deslindo a la Universidad Técnica de Machala de cualquier delito de plagio y cedo mis derechos de Autora a la Universidad Técnica de Machala para ella proceda a darle el uso que crea conveniente.

---

Estefanía Alexandra Molina Gorozabel.

**C.I.:**131151470-5

**AUTORA.**

## **RESPONSABILIDAD.**

El presente trabajo de titulación: Metodología utilizada, Resultados, Conclusiones y Recomendaciones son de responsabilidad única y exclusiva de la autora.

---

Estefanía Alexandra Molina Gorozabel.

**C.I.:**131151470-5

**AUTORA.**

## **DEDICATORIA.**

Dedico este trabajo principalmente al creador de todas las cosas, por haberme permitido llegar hasta este punto tan importante de mi vida y disfrutar de esta alegría junto a mis seres queridos.

Con mucho cariño a mis queridos padres Jorge Molina y Mireya Gorozabel, quienes con amor han sabido guiarme en cada paso de mi vida y enseñarme a no desfallecer ni rendirme ante ninguna circunstancia, por ser las mejores personas del mundo y enseñarme que con esfuerzo y decisión se logran grandes cosas.

A mi hermano Enrique Molina, por ser incondicional y ser mi amigo, y enseñarme a que debo ser siempre fuerte frente cualquier adversidad.

A mi hermana de corazón Denny Vélez, por estar en todo momento apoyándome.

A Alfonso Marín, por ser incondicional, por ser mi mejor amigo y porque juntos hemos logrado esta meta.

---

**Estefanía Alexandra Molina Gorozabel.**

**AUTORA.**

## **AGRADECIMIENTOS.**

A mis padres, por su infinito amor y apoyo incondicional.

Al Dr. Víctor Hugo González, el Ing. Byron Lapo y a la Dra. Mairin Lemus, por estar siempre apoyándome con sus conocimientos, experiencias y tiempo, para la realización de este proyecto de titulación.

A la Universidad Técnica de Machala, por darme la oportunidad de ser una futura profesional.

---

**Estefanía Alexandra Molina Gorozabel.**

**AUTORA.**

## RESUMEN.

El desarrollo costero e industrial es uno de los principales factores antropogénicos que modifican y deterioran los cuerpos de agua y los manglares en la Provincia de El Oro, por tal motivo, el objetivo del presente trabajo fue evaluar los niveles de Cd, Pb y Hg en raíces de la *Rhizophora mangle L.*, considerando cuatro localidades del perfil costanero de la zona costera de la Provincia de El Oro, durante la época de sequía y lluvia. Las mediciones para determinar la concentración del metal, se llevó a cabo mediante la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica, los resultados fueron expresados en  $\text{mg.Kg}^{-1}$  de masa seca. Los resultados mostraron que las concentraciones de Cadmio y Plomo estuvieron bajo el límite de detección del método utilizado (APHA- AWWA-WEF part 3111-B) y de la normativa Canadiense (ISQGs) ( $\text{Cd} = 0,7 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ), ( $\text{Pb} = 30,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ). Mientras que los resultados obtenidos por mercurio muestran concentraciones por encima de los límites permisibles de la normativa Canadiense (ISQGs) ( $0,13 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ), indicando que las concentraciones de mercurio en las muestras de las raíces de la *R. mangle*, variaron respecto a la época de recolección y la localidad de muestreo donde fueron tomadas, encontrándose las mayores concentraciones promedios en las raíces absorbentes ( $300,025 \pm 170,995 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ). Los mayores valores de mercurio se presentaron durante la época de sequía con un valor de ( $321,684 \pm 85,587 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ). En las raíces absorbentes fueron mayores en Puerto Hualtaco ( $382,462 \pm 273,836 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ) y en las raíces aéreas en el Estero Huaylá ( $346,482 \pm 99,693 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ).

**Palabras claves:** *Rhizophora mangle L.*, Manglar, Cadmio, Plomo, Mercurio, Raíces Absorbentes, Raíces Aéreas, Normativa Canadiense, Contaminación.

## SUMMARY.

Coastal and industrial development is one of the major anthropogenic factors that modify and impair water bodies and mangroves in El Oro province, for that reason, the objective of this study was to evaluate the levels of Cd, Pb and Hg in roots of *Rhizophora mangle* L., considering four locations in the coastal profile of the coastal area of the Province of El Oro, during the dry season and rain. Measurements to determine the concentration of the metal was carried out by the technique of atomic absorption spectrophotometry, the results were expressed in mg.Kg<sup>-1</sup> dry mass. The results showed that the concentrations of cadmium and lead were below the detection limit of the method used (AWWA-WEF part APHA- 3111-B) and the Canadian regulations (ISQGs) (Cd = 0.7 mg.Kg<sup>-1</sup>), (Pb = 30.2 mg.Kg<sup>-1</sup>). While the results show mercury concentrations above the permissible limits of the Canadian regulations (ISQGs) (0,13mg.Kg<sup>-1</sup>), indicating that mercury concentrations in samples from the *R. mangle*, varied with respect to the time of collection and sampling location where they were taken, being the highest average concentrations feeder roots (300.025 ± 170.995 mg.Kg<sup>-1</sup>). The highest values of mercury were presented during the dry season with a value of (321.684 ± 85.587 mg.Kg<sup>-1</sup>). In the absorbing roots they were higher in Puerto Hualtaco (382.462 ± 273.836 mg.Kg<sup>-1</sup>) and aerial roots in Estero Huayla (346.482 ± 99.693 mg.Kg<sup>-1</sup>).

**Keywords:** *Rhizophora mangle* L., Mangrove, Cadmium, Lead, Mercury, absorbing roots, aerial roots, Canadian Standards Pollution.

## ÍNDICE GENERAL.

	<b>Pág.</b>
CERTIFICACIÓN.....	ii
CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORÍA.....	iii
RESPONSABILIDAD. ....	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
RESUMEN.....	vii
SUMMARY. ....	viii
ÍNDICE GENERAL.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiv
ÍNDICE DE GRÁFICOS. ....	xv
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xvi
INTRODUCCIÓN.....	1
PROBLEMA.....	4
JUSTIFICACIÓN.....	5
OBJETIVOS.....	6
PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN.....	6
VARIABLES.....	7
Variable Dependiente.....	7
Variable Independiente.....	7
HIPÓTESIS.....	7
1. MARCO TEÓRICO.....	8
1.1. ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO.....	8

1.2.	EL MANGLAR. ....	9
1.3.	MANGLE ROJO <i>Rhizophora mangle</i> L.....	11
1.4.	IMPORTANCIA ECOLÓGICA.....	13
1.5.	IMPORTANCIA ECONÓMICA. ....	14
1.6.	IMPORTANCIA SOCIO-CULTURAL. ....	15
1.7.	LEYES Y ORGANISMOS ENCARGADOS EN PROTEGER LOS MANGLARES. 16	
1.7.1.	Constitución de la República del Ecuador.....	16
1.8.	PROTOCOLO PARA EL DERIVACIÓN DE DIRECTRICES DE CALIDAD DE SEDIMENTO CANADIENSES PARA LA PROTECCIÓN DE VIDA ACUÁTICA (ISQGs). 16	
1.9.	METALES PESADOS. ....	17
1.9.1.	Cadmio (Cd). ....	19
1.9.1.1.	Características químicas de interés biológico del Cadmio. ....	20
1.9.2.	Plomo (Pb).....	21
1.9.2.1.	Características químicas de interés biológico del Plomo. ....	22
1.9.3.	Mercurio (Hg).....	23
1.9.3.1.	Características químicas de interés biológico del Mercurio.....	24
1.10.	DAÑOS EN EL ECOSISTEMA PRODUCIDOS POR LA CONTAMINACIÓN DE METALES PESADOS EN MANGLARES ALREDEDOR DEL MUNDO.....	25
1.11.	VÍAS DE ENTRADA Y ORIGEN DE LOS METALES PESADOS EN SISTEMAS ACUÁTICOS. ....	28
1.12.	PRINCIPALES EFECTOS POSIBLES EN LA SALUD HUMANA Y EL MEDIO AMBIENTE DE METALES PESADOS. ....	29
1.12.1.	Efectos a la salud humana y medioambiental del Cadmio (Cd).....	29
1.12.2.	Efectos a la salud humana y medioambiental del Plomo (Pb). ....	30

1.12.3.	Efectos a la salud humana y medioambiental del Mercurio (Hg).	31
1.13.	IMPORTANCIA DEL ANÁLISIS DE LOS METALES PESADOS.	31
1.14.	CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS).	33
1.14.1.	Técnicas de medición por Espectrometría de Absorción Atómica.	34
1.14.1.1.	Espectrometría de Absorción Atómica de Llama (FAAS).	34
1.14.1.2.	Espectrometría de absorción atómica por vapor frío (CV AAS).	34
2.	METODOLOGÍA.	37
2.1.	TIPO DE INVESTIGACIÓN.	37
2.1.1.	Transversal.	37
2.1.2.	Experimental.	37
2.2.	LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.	37
2.3.	MUESTRA Y UNIVERSO.	37
2.4.	TIPOS DE MUESTRAS.	37
2.5.	MATERIALES A UTILIZARSE.	37
2.5.1.	Reactivos.	37
2.5.2.	Equipos.	38
2.5.3.	Materiales de vidrio.	38
2.5.4.	Otros materiales.	38
2.6.	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA ANÁLISIS.	39
2.6.1.	Muestreo, preservación y tratamiento previo de las muestras.	39
2.6.2.	Muestras de organismos (raíces <i>Rhizophora mangle L.</i> ).	40
2.6.3.	Método de extracción por pre-digestión ácida de Cd, Pb y Hg en organismos (raíces <i>Rhizophora mangle L.</i> ).	40
2.6.4.	Procedimiento de análisis para la determinación de Cd, Pb y Hg en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica.	41

2.6.4.1. Lecturas de Cadmio y Plomo. ....	41
2.6.4.2. Lecturas de Mercurio.....	42
2.6.5. Preparación de curvas (soluciones estándares de Cd, Pb y Hg). ....	42
2.6.6. Lectura de las muestras.....	43
2.6.7. Tratamientos de los resultados. ....	43
2.6.8. Análisis estadístico. ....	44
3. RESULTADOS. ....	45
3.1. CONTENIDO DE Cd EN LAS RAÍCES ABSORBENTES Y RAÍCES AÉREAS DE LA <i>Rhizophora mangle L.</i> , CONSIDERANDO CUATRO LOCALIDADES DE LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO EN ÉPOCA DE SEQUÍA Y LLUVIA.....	45
3.2. CONTENIDO DE Pb EN LAS RAÍCES ABSORBENTES Y RAÍCES AÉREAS DE LA <i>Rhizophora mangle L.</i> , CONSIDERANDO CUATRO LOCALIDADES DE LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO EN ÉPOCA DE SEQUÍA Y LLUVIA.....	45
3.3. CONTENIDO DE Hg EN LAS RAÍCES ABSORBENTES Y RAÍCES AÉREAS DE LA <i>Rhizophora mangle L.</i> , EN LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO.	46
3.4. CONCENTRACIÓN DE Hg EN RAÍCES ABSORBENTES Y AÉREAS DE LA <i>Rhizophora mangle L.</i> , EN ÉPOCA DE SEQUÍA Y LLUVIA, DE LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO. ....	47
4. CONCLUSIONES.....	51
5. RECOMENDACIONES. ....	53
6. BIBLIOGRAFÍA.....	54
ANEXOS .....	63

## ÍNDICE DE FIGURAS.

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Localidades de muestreo del perfil costanero de la Provincia de El Oro.....	8
Figura 2. Vegetación mangle.....	9
Figura 3. <i>Rhizophora mangle</i> L. o Mangle rojo. ....	11
Figura 4. Ecosistema manglar. ....	13
Figura 5. Valores económicos y Funciones ecológicas.....	15
Figura 6. Ecosistemas de manglar contaminados. ....	28
Figura 7. Raíces absorbentes y aéreas de la <i>R. mangle</i> . ....	40
Figura 8. Pre-digestión de muestras de raíces de <i>R. mangle</i> . ....	41
Figura 9. Lecturas en Espectrofotómetro de Absorción Atómica. ....	43

## ÍNDICE DE TABLAS.

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Directrices provisionales de la calidad de sedimentos marinos (ISQGs; peso seco), los niveles de efectos probables (PEL; peso seco), y la incidencia (%) de efectos biológicos adversos en los rangos de concentración definidos por estos valores. ....	17
Tabla 2. Concentración de cadmio, plomo, cobre y zinc medidos en órganos de R. mangle y registrados en diferentes partes del mundo ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ peso seco). Se presentan los valores promedios y los ámbitos (entre paréntesis). ....	27
Tabla 3. Ubicaciones de muestreo para raíces absorbentes y aéreas de la <i>Rhizophora mangle</i> L., considerando cuatro localidades de la zona costera de la Provincia de El Oro en época de sequía y lluvia (n número de muestras). ....	39
Tabla 4. Preparación de estandares para curvas de calibración, para un volumen final de 50ml. ....	42

## ÍNDICE DE GRÁFICOS.

	<b>Pág.</b>
Gráfico 1. Concentración promedio de Hg ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ en peso seco) en raíces absorbentes y raíces aéreas de la <i>Rhizophora mangle L.</i> , en la zona costera de la Provincia de El Oro. La línea central indica la mediana (+ localización de la media). ....	47
Gráfico 2. Concentración de Hg ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ en peso seco) en raíces absorbentes y aéreas de la <i>Rhizophora mangle L.</i> en época de lluvia y sequía, de la zona costera de la Provincia de El Oro. La línea central indica la mediana (+ localización de la media). ....	48
Gráfico 3. Concentración de Hg ( $\text{mg. Kg}^{-1}$ en peso seco) en raíces absorbentes de la <i>Rhizophora mangle L.</i> en cuatro localidades (Puerto Hualtaco, Bajo Alto, Estero Huaylá y Jambelí) de la zona costera de la Provincia de El Oro. La línea central indica la mediana (+localización de la media). ....	50

## ÍNDICE DE ANEXOS.

	<b>Pág.</b>
Anexo 1. Mangle de la Provincia de El Oro.....	64
Anexo 2. <i>Rhizophora mangle</i> L. o mangle rojo.....	64
Anexo 3. Recolección de muestras.....	65
Anexo 4. Identificación de Raíces aéreas y absorbentes por localidad. ....	65
Anexo 5. Muestras de raíces maceradas.....	66
Anexo 6. Pesado de las muestras de <i>R. mangle</i> .....	66
Anexo 7. Secado de las muestras.....	67
Anexo 8. Pre-digestión de las muestras.....	67
Anexo 9. Baño maría realizado a las muestras.....	68
Anexo 10. Filtrado de las muestras. ....	68
Anexo 11. Lectura de las muestras.....	69
Anexo 12. Curva de calibración para Cadmio.....	69
Anexo 13. Curva de calibración para Plomo.....	70
Anexo 14. Curva de calibración para Mercurio. ....	70
Anexo 15. Concentraciones de Hg en raíces absorbentes y aéreas de <i>R. mangle</i> , considerando cuatro localidades de muestreo en época de lluvia y sequia.....	71

## INTRODUCCIÓN.

Los manglares son uno de los ecosistemas más productivos del mundo, ya que son de gran valor ecológico y económico, debido a que proveen sitios de refugio, crianza, reproducción y alimentación para el desarrollo de la rica fauna que habita en el mangle. A su vez, las raíces zancudas, los detritos de las hojas de los árboles del mangle y los compuestos orgánicos solubles, proveen de alimento, nutrientes y sustrato para muchos organismos como bivalvos, cangrejos y varias especies de peces (Nagelkerken, y otros, 2008). Por lo que, estos ecosistemas de mangle actúan como sumideros naturales, sirven como filtros para sedimentos y nutrientes, manteniendo la calidad del agua. Así mismo, son excelentes detoxificadores y amortiguadores de inundaciones (Zhou, Peng, Li, & Chen, 2011).

No obstante los mangles sirven de alimento para muchos organismos lo que conduce a una recirculación de los contaminantes, particularmente los metales pesados pueden pasar fácilmente a través de la alimentación a los organismos que allí habitan, dando como resultado la bioacumulación y biomagnificación de estos elementos (Wang'ondú, y otros, 2014). Los mangles tienen la capacidad de absorber metales pesados, sin embargo concentraciones de elementos muy elevadas pudieran afectar la eficiencia de incorporación de los metales (MacFarlane, Koller, & Blomberg, 2007), por otro lado conociendo que las raíces, hojas y frutos se caen y forman parte de la materia orgánica que a su vez sirven de alimento, incrementan los niveles de estos elementos en los organismos (Wang'ondú, y otros, 2014). Los metales de origen antrópico se han incrementado en todos los cuerpos de agua a nivel mundial, dando como resultado un deterioro en los ecosistemas con pérdida de diversidad y abundancia en muchos casos, algunos de los metales pesados considerados los más peligrosos son el mercurio, el arsénico, el plomo y el cadmio (Gustafson, 2011).

Las fuentes de contaminación que se producen por Cd, Pb y Hg, pueden ser debido a las descargas directas en cuerpos hídricos que se realiza por la industria de la minería, camaronera, agroquímicos, cartonera, la industria electroquímica, su uso en pinturas y pilas, los vertidos industriales y por las alcantarillas (Zhang, y otros, 2014). Esta contaminación trae como consecuencia que todas estas descargas que se realizan a los cuerpos de agua, tengan como destino final las zonas costeras, lo cual ha representado un problema de salud para los ecosistemas.

Dentro del protocolo Canadiense de directrices provisionales de calidad de los sedimentos para la protección de la vida acuática (ISQGs) establece que las concentraciones para cadmio dentro de la normativa canadiense, señala que no debe ser superior a  $0,7\text{mg.Kg}^{-1}$ , mientras que el nivel de efecto probable (PEL), que define el nivel sobre el cual se espera efectos biológicos adversos registra concentraciones no superiores a  $4,2\text{mg.Kg}^{-1}$ . Para plomo señala que no debe ser superior a  $30,2\text{mg.Kg}^{-1}$ , mientras que el nivel de efecto probable (PEL) registra concentraciones no superiores a  $112\text{mg.Kg}^{-1}$ . Y para mercurio señala concentraciones no superiores a  $0,13\text{mg.Kg}^{-1}$ , mientras que el nivel de efecto probable (PEL), registra concentraciones no superiores a  $0,70\text{mg.Kg}^{-1}$ , por lo que se puede tener una idea clara respecto al problema de contaminación que se está produciendo en los mangles (Canadian Environmental Quality Guidelines, 1990).

Estudios realizados sobre la acumulación de mercurio en la *Rhizophora mangle L.*, registrada en la isla Hainan, China, indican que sus niveles de concentración son relativamente bajos, mostrando concentraciones promedio de  $0,2\text{mg.Kg}^{-1}$  (Qiu, Yu, Zhang, & Wang, 2011). Otro estudio realizado en las costas de Guayana Francesa se registraron concentraciones promedio también relativamente bajos de  $0,11\text{mg.Kg}^{-1}$  (Marchanda, y otros, 2006), mientras que en otro estudio realizado en manglares de la zona costera China (Dongzhaigang, Sanya, Shenzhen, Zhanjiang, Daguanshan y Fugong) se registraron concentraciones de mercurio total y metilmercurio en diferentes tejidos de manglares, donde los niveles de THg mostraron concentraciones promedios de  $1,760\text{mg.Kg}^{-1}$ ; mientras que las concentraciones de MeHg de las plantas de manglar presentaron concentraciones promedio de  $0,721\text{mg.Kg}^{-1}$  (Ding, y otros, 2011).

Sin embargo existen leyes y organismos encargados de proteger los manglares en el Ecuador, en el Art. 405 y 406 del sistema nacional de áreas protegidas garantizará la conservación de la biodiversidad y el mantenimiento de las funciones ecológicas y así mismo el estado regulará la conservación, manejo y uso sustentable, recuperación y limitaciones de dominio de los ecosistemas frágiles y amenazados (Plan Nacional del Buen Vivir, 2013). Actualmente, existen organizaciones encargadas de la protección de los manglares en el Ecuador como es la Corporación Coordinadora Nacional para la Defensa del Ecosistema Manglar (C-CONDEM) que otorga las tierras a los 'Pueblos Ancestrales del Ecosistema de Manglares' y reclama el

derecho a la propiedad colectiva de las zonas de manglares Ecuatorianos (Latorre & Farrell, 2014).

Por tal motivo el presente trabajo tiene como objetivo evaluar los niveles de Cd, Pb y Hg, particularmente en raíces absorbentes y raíces aéreas de la *Rhizophora mangle L.*, considerando cuatro localidades de la zona costanera de la Provincia de El Oro en época de lluvia y sequía en el 2014.

## **PROBLEMA.**

Actualmente los ecosistemas costeros de la Provincia del El Oro muestran un panorama preocupante, entre los problemas que se afrontan actualmente, se encuentra la muerte de los manglares, además de un deterioro general en la vegetación y presumiblemente el consumo que realiza la población Orense de especies de bivalvos contaminados, estos factores son consecuencia del desarrollo urbanístico e industrial que se ha venido produciendo en la Provincia de manera directa o indirecta, los posibles factores se pueden deber a las descargas residuales y aumento de residuos sólidos, sustancias químicas como es el caso de la actividad minera y camaroneras (alimento, fertilizantes, plaguicidas, antibióticos) , la agricultura (fungicidas, herbicida), hidrocarburos provenientes de las embarcaciones que transitan por el perfil costanero de la provincia (gasolina, diésel y aceites lubricante), que dan lugar a una contaminación de los recursos hídricos locales; lo que representa una grave amenaza a los estuario marino, esto ha significado un impacto ambiental negativo, pues cada habitad, y cada nicho ecológico han sufrido drásticas alteraciones, reduciendo en cantidad día a día un gran número de especies, que dependen directamente de los recursos y beneficios del manglar.

Los manglares son un recurso importante por su belleza natural; albergan dentro de ellos riqueza biológica, ecológica, paisajística y cultural. Forman parte de los cinco ecosistemas más productivos del mundo (Rengel & Hualpa, 2009).

La importancia del presente trabajo investigativo en la zona costera de la Provincia de El Oro es de evaluar los niveles de Cd, Pb y Hg que contienen las raíces de la *R. mangle* y su efecto potencial sobre las especies que necesitan de ellas, y consecuentemente generar información que pueda contribuir a predecir los efectos adversos sobre la biota de ecosistemas acuáticos. La contaminación que se da por metales pesados ha recibido especial atención debido a sus efectos tóxicos duraderos ya que no son biodegradables (Martinelli, y otros, 1988). La mayoría de ellos son bioacumulados por organismos marinos y en general absorbidos por el mangle.

## JUSTIFICACIÓN.

Los manglares son uno de los ecosistemas más productivos del mundo, debido a la producción de hojarasca, detritos y compuestos orgánicos solubles y porque en él se concentran todos los nutrientes provenientes de los ríos, que son atrapados por las raíces del mangle. Estos nutrientes sirven para alimentar a la rica fauna que vive en el manglar. Las raíces zancudas son el sustrato para el desarrollo de una rica fauna de gran valor ecológico y económico. A su vez, los detritos de las hojas de los árboles de manglar, van a servir de alimento para los peces del mar (Beitl, 2014).

Debido a la importante biodiversidad que albergan los ecosistemas de los estuarios marinos, son considerados únicos e irremplazables, por tal motivo es necesario preservar la vida de estos nichos ecológicos sin contaminantes tales como son los metales pesados que alteran la biota de estos ecosistemas.

La contaminación que se da por metales pesados en los manglares de la provincia de El Oro, es un tema que tendrá repercusiones considerables si no se da una solución inmediata, provocando no solo alteraciones a las especies que dependen de él, sino también a la pérdida de mangle que se producirá con el tiempo.

El propósito de esta investigación es el de evaluar los niveles de metales pesados que se encuentran en las raíces de la *Rhizophora mangle L.*, y determinar si se encuentran dentro de los niveles permisibles establecidos por la normativa CEQG (ISQGs), proporcionando información que genere conciencia a la población y autoridades de control que velan por la preservación de ecosistemas frágiles como son los manglares.

## OBJETIVOS.

### Objetivo General.

Evaluar mediante una comparación espacial y temporal los niveles de Cd, Pb y Hg en la raíz de la *Rhizophora mangle L.* en cuatro localidades de muestreo del perfil costanero de la Provincia de El Oro en las épocas de sequía y lluvia del 2014.

### Objetivos Específicos.

- Cuantificar los niveles de metales pesados (Cd, Pb y Hg) en la raíz en la *Rhizophora mangle L.*
- Conocer las variaciones de contaminación que se dan por Cd, Pb y Hg en las épocas de sequía y lluvia.

## PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN.

¿Qué nivel de concentración de Cd, Pb y Hg se encuentran en las raíces de la *Rhizophora mangle L.*?

¿Cuáles son los límites máximos permisibles de estos metales según la normativa canadiense CEQG (ISQGs)?

¿Cuáles son las variaciones de contaminación de Cd, Pb y Hg en las épocas de sequía y lluvia realizadas en cuatro localidades de muestreo en el perfil costanero de la Provincia de El Oro?

¿Cómo afecta estos metales a esta especie de mangle de *Rhizophora mangle L.*?

## **VARIABLES.**

### **Variable Dependiente.**

Niveles de metales pesados (Cd, Pb y Hg), según la época de recolección.

### **Variable Independiente.**

Raíces de la *Rhizophora mangle L.*

## **HIPÓTESIS.**

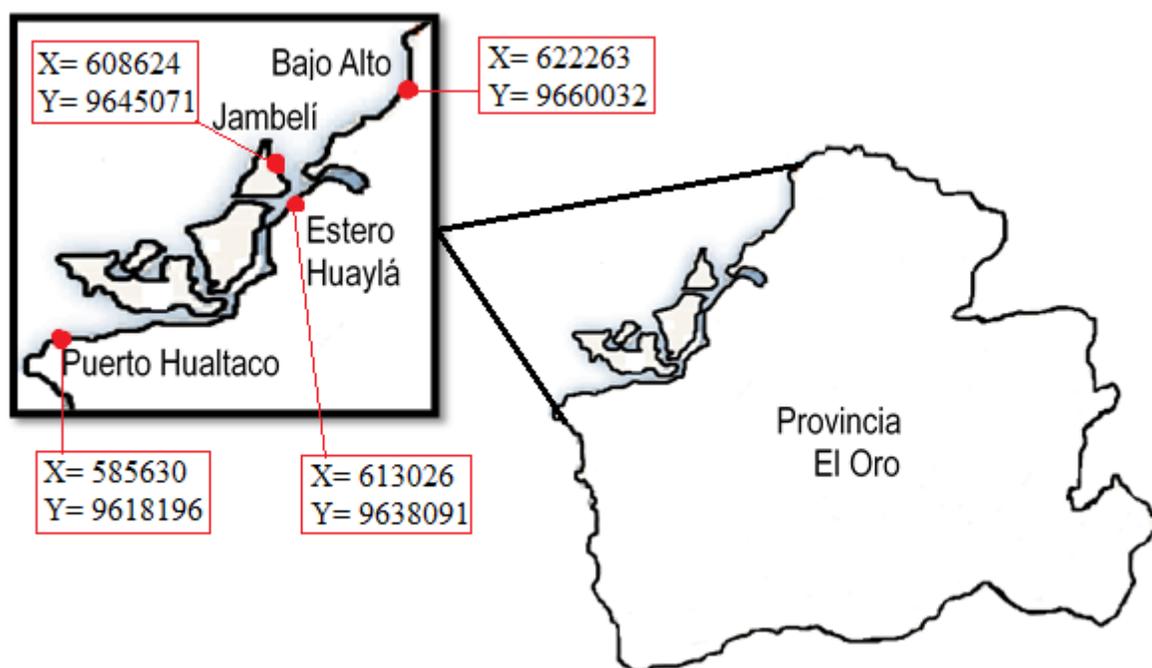
La contaminación que se da por Cd, Pb y Hg en mangles de la Provincia de El Oro, sobrepasa los niveles permisibles de la normativa CEQG (Canadian Environmental Quality Guidelines), por lo que se ven afectados los mangles y la biota que depende de él.

# 1. MARCO TEÓRICO.

## 1.1. ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO.

Esta investigación se llevó a cabo, en la zona costera de la Provincia de El Oro al suroeste del Ecuador, la que cuenta con una extensión costera aproximadamente 203 Km, donde se consideraron cuatro localidades (Puerto Hualtaco, Estero Huaylá, Jambelí y Bajo Alto), además fueron consideradas para fines comparativos dos épocas; tanto la sequía como la lluviosa. La vegetación baja húmeda del litoral de la zona suroeste del Ecuador, corresponde a la primera formación vegetal que se inicia desde las aguas del Pacífico, con predominancia de manglar, con sus diferentes especies. En el sur el área que corresponde a esta formación es muy limitada, actualmente son áreas con mucha presión humana económica como son el establecimiento de camaroneras (Lozano, 2002).

**Figura 1.** Localidades de muestreo del perfil costanero de la Provincia de El Oro.



**Fuente:** (Molina, 2015).

La localidad de Puerto Hualtaco, sobresale del canal internacional del río Zarumilla compartido con el Perú y Ecuador, situado en la confluencia de dos zonas ecológicas, la que se

extiende hacia el sur, en los territorios del Perú, de tipo desértico; y la zona que se extiende al norte, en territorios ecuatorianos. El Estero Huaylá, es un estero natural ubicado al suroeste del cantón Machala de la Provincia de El Oro, desemboca en un estero más amplio y profundo, el estero Santa Rosa, que separa la parte continental del cantón Machala de la isla Jambelí. La localidad de Jambelí que se localiza frente a la costa de la Provincia de El Oro, al sur del golfo de Guayaquil. Está separado del continente por un amplio canal que en su recorrido va tomando los nombres de canal de Capones, estero Grande y estero Santa Rosa. Finalmente la localidad de Bajo Alto, pertenece a la parroquia Tendales del cantón El Guabo, está ubicado en el noroccidente de la provincia de El Oro, al sur de la costa Ecuatoriana; limita por el norte con el cantón Balao de la provincia del Guayas, al sur con los cantones Machala y Pasaje, al este con el cantón Pasaje y al oeste con el Océano Pacífico.

Las zonas de muestreo que se estudiaron en el presente trabajo, fueron ecosistemas de manglar. Las distancias de costa respecto a las localidades de muestreo, aproximadamente estuvieron entre, Puerto Hualtaco al Estero Huaylá 41Km, Estero Huaylá a Jambelí 5Km y de Jambelí a Bajo Alto 22Km cubriendo así una zona de 68Km.

## **1.2. EL MANGLAR.**

**Figura 2.** Vegetación mangle.



**Fuente:** (Zhila, Mahmood, & Rozainah, 2014).

Los manglares son plantas leñosas que crecen en la interface entre la tierra y el mar en las latitudes tropicales y subtropicales donde existan condiciones de alta salinidad, mareas extremas, vientos fuertes, altas temperaturas y suelos fangosos, anaeróbicas (Kathiresan & Bingham, 2001).

La vegetación más común de los manglares son plantas hidrófitas, las cuales, se adaptan a condiciones salinas, anaeróbicas y a suelos hídricos; se conocen como manglares (Lawson, 2004). Los manglares son comunidades de halófitos facultativos que pueden crecer a diferentes salinidades, que van desde 0‰ (dulceacuícolas) hasta a hipersalinas (> 40 < 90‰), pero alcanzan su máximo desarrollo en condiciones salobres (~15‰) (Flores, Hernández, & Pardo, 2008).

Las especies de los manglares pertenecen a grupos taxonómicos diferentes, pero presentan muchas características en común, como es la capacidad de adaptarse a las condiciones adversas que se presentan en estos ecosistemas, incluyendo la marcada tolerancia a la salinidad, la presencia de raíces sujetadoras, estructuras respiratorias y filtradoras para el intercambio de gases en sustratos con poco Oxígeno, y embriones capaces de flotar, para ser dispersados a través del agua. El funcionamiento normal del manglar depende del funcionamiento saludable de los ecosistemas aledaños: ríos, salitrales. A su vez, de la salud del manglar depende la salud del mar (Bravo, 2003). A nivel mundial, los manglares están formados por unidades taxonómicas muy diversas, con más de 50 especies agrupadas en 12 familias aproximadamente (Tripathi & Singh, 2014). Estos cubren un 60% a un 75% de las costas tropicales y subtropicales del mundo (Liang, y otros, 2007).

Los manglares crean ambientes ecológicos únicos que albergan ricos conjuntos de especies, debido a que están rodeados de sedimentos sueltos. Las raíces, troncos y ramas sumergidas son islas de hábitat que pueden atraer ricas comunidades epifaunales incluyendo bacterias, hongos, macroalgas e invertebrados. Las raíces aéreas, troncos, hojas y ramas albergan otros grupos de organismos. Un número de especies de cangrejos viven entre las raíces, en los troncos o incluso forraje en el dosel. Los insectos, reptiles, anfibios, aves y mamíferos se desarrollan en el hábitat y contribuyen a su carácter único (Ramírez, 2005).

Son excelentes retenedores y acumuladores de sedimentos, minerales y metales pesados en suspensión en las columnas de agua de los estuarios, además el manglar es productor de madera para diversos usos como viviendas, puentes, embarcaciones, muelles, artes de pesca, trampas y en combustibles en forma de leña y carbón. En el Ecuador, uno de los recursos costeros, es el ecosistema “manglar”, el mismo que comprende un conjunto de aspectos que tienen características, florísticas, faunística y fisiográficas propias, debido a la interacción tierra-océano-atmósfera, por lo que los manglares constituyen una formación biológica especial, el mismo que se desarrolla dentro de condiciones ambientales especiales de clima y suelo (Zamora & Cortés, 2009).

### 1.3. MANGLE ROJO *Rhizophora mangle* L.

El mangle colorado o rojo es nativo a las costas tropicales y subtropicales de América, África Occidental y de las islas de Fiji, Tonga y Nueva Caledonia en el Océano Pacífico (Chapman, 1970). El mangle rojo o *Rhizophora mangle* es usualmente el pionero en la formación de un pantano o manglar. Es una especie adaptada a vivir en aguas salinas, resistente a temperaturas calientes y sus semillas toleran la sal. Este habita es usualmente en la parte exterior de la franja del manglar y en los bordes de los canales. Al crecer forma canales con sus raíces aéreas que salen de su tronco o ramas hasta el suelo, las cuales, disminuyen el flujo del agua permitiendo que se precipite material húmico (Field, y otros, 2008).

**Figura 3.** *Rhizophora mangle* L. o Mangle rojo.



**Fuente:** (Cheeseman, 2012).

Sus raíces aéreas son muy altas, parecidas a zancos que le permiten además de sostenerse, aumentar las zonas o superficies para el intercambio de gases a través de una serie de poros llamados lenticelas. Esta se caracteriza por que crecen en la parte exterior de las franjas de manglar y en los bordes de los canales (Díaz, Castro, & Manjarrez, 2010).

Este manglar es siempre verde, estos árboles pueden alcanzar hasta 35 metros de altura, sus hojas son simples, opuestas y pecioladas de 8 a 10 cm de longitud y 4 a 5 cm de ancho. El tamaño de las hojas refleja el vigor de la vegetación, tiene flores pequeñas de 2,5 cm de diámetro y cada una tiene 4 pétalos y es de color blanco amarillento (DRNA, 2002); hay entre 2 a 4 flores por tallo. La corteza externa es de color gris claro, con manchas oscuras y en su cara interna es de color rosado. La madera es rojiza y no presenta anillos de crecimiento (Díaz, Castro, & Manjarrez, 2010).

Sus raíces protuberantes suplen de aire y proveen soporte y estabilidad por encontrarse en el área más directamente afectado por la energía del agua. Estas raíces superficiales poseen poros o lenticelas, que les permite incorporar nutrientes y realizar intercambio de gases. También atrapan fangos y arcillas que llegan con las mareas, de esa forma ayudan a rellenar y recobrar terreno la cantidad de suelo alrededor. (Klekowski & Lownfield, 2007).

Investigaciones científicas han encontrado que la vegetación reacciona a condiciones geoquímicas del sustrato y esto se ha utilizado en técnicas de percepción remota para la exploración minera donde grandes áreas pueden ser muestreadas eficientemente sin estudios costosos de campo (Goetz, 1983) ya que estudios preliminares han mostrado que los metales son incorporados por las raíces del mangle rojo (Hema & Indira, 2014).

El espectro típico de la reflectancia de la vegetación se puede dividir en tres regiones: de 0.4 a 0.69  $\mu\text{m}$  predomina la absorción de los pigmentos de la planta, de 0.76 a 1.0  $\mu\text{m}$  domina la absorción relacionada a la biomasa de la planta y la estructura, y de 1.35 a 2.50  $\mu\text{m}$  domina la reflectancia de la absorción de agua en las hojas (Goetz, 1983).

La espectral comprende todos los efectos de las otras respuestas mencionadas en las características ópticas de la vegetación (Labovitz, 1983) demostró que el contenido de metal en el suelo cambia la reflectancia de la hoja, especialmente en aquellas partes del espectro donde ocurre la absorción por la clorofila y el agua, y la variación de estos elementos estuvo

asociada con la reflectancia de las hojas. La particularidad de las raíces de *R. mangle* es que proporciona un hábitat idóneo para una gran biodiversidad tanto terrestre como acuática, las raíces en forma de zancos sirven de sustrato y hábitat para organismos permanentes o transitorios (Polanía, 2008).

#### **1.4. IMPORTANCIA ECOLÓGICA.**

Los manglares constituyen uno de los ecosistemas más frágiles, y por este motivo su protección es prioritaria; sirven de refugio, así como de sitios de alimentación y anidación de diversas especies de mamíferos, aves, reptiles y anfibios, proporcionan hábitat en sus raíces a estadios juveniles de muchos peces pelágicos y litorales, moluscos, crustáceos, equinodermos, anélidos, cuyos hábitat en estadios adultos son las praderas de fanerógamas, las marismas, lagunas costeras y aguas dulces en el interior de los continentes (Aproximadamente el 70 % de los organismos capturados en el mar, realizan parte de su ciclo de vida en una zona de manglar o laguna costera) (Osti, Tanaka, & Tokioka, 2009), adicionalmente poseen una productividad primaria muy alta lo que mantiene una compleja red trófica con sitios de anidamiento de aves, zonas de alimentación, crecimiento y protección de reptiles, peces, crustáceos, moluscos, un gran número de especies en peligro de extinción, entre otros (Ramírez, 2005).

**Figura 4.** Ecosistema manglar.



**Fuente:** (Olguín, Hernández, & Sánchez, 2007).

Los manglares protegen el litoral contra la erosión costera derivada del oleaje y las mareas como consecuencia de la estabilidad del piso litoral que las raíces fúlcreas proveen de otra parte, el dosel denso y alto del bosque de manglar es una barrera efectiva contra la erosión eólica (vientos de huracanes, etc.), aún durante las temporadas de fuertes tormentas (Osti, Tanaka, & Tokioka, 2009).

Los mangles son excelentes evotranspiradores puesto que suplen significativamente de humedad a la atmósfera y al hacerlo, se tornan en fuente de enfriamiento natural para las comunidades cercanas. Actúan como sumideros naturales de CO<sub>2</sub>, sirven como filtros para sedimentos y nutrientes, manteniendo la calidad del agua, son fuente de materia orgánica e inorgánica y se constituyen en eslabones importantes en la cadena trófica por su función como transferidores de energía a los sistemas secundarios. Así mismo, son excelentes detoxificadores y amortiguadores de inundaciones (Sánchez, 2000).

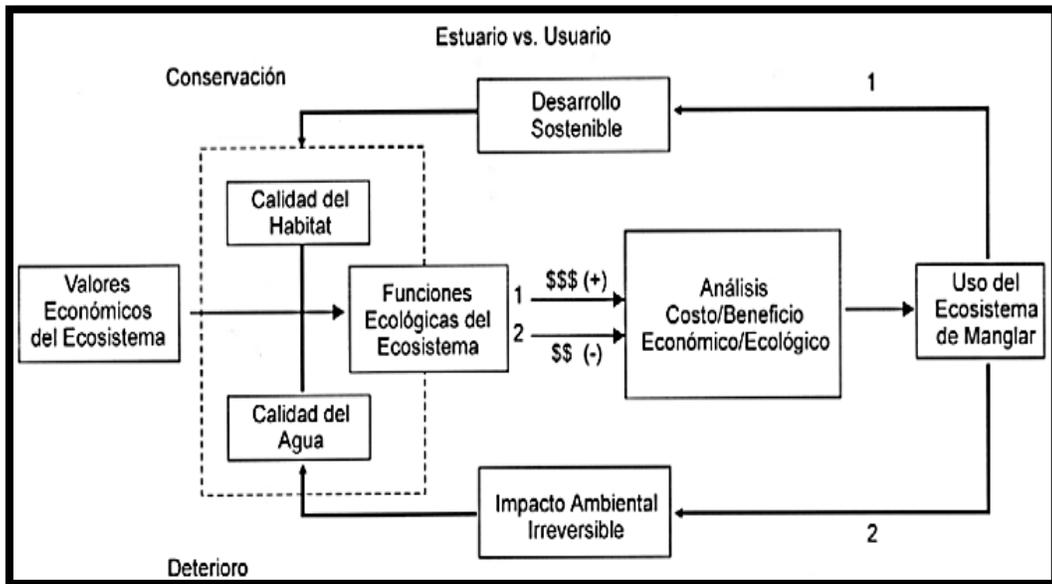
### **1.5. IMPORTANCIA ECONÓMICA.**

Los manglares ocupan un papel importantes como fuente económica como son (Osti, Tanaka, & Tokioka, 2009):

- Los manglares son un paliativo contra posibles cambios climáticos no sólo por ser fijadores de CO<sub>2</sub>, sino además porque el manglar inmoviliza grandes cantidades de sedimentos ricos en materia orgánica.
- También mediante este mecanismo, los manglares atrapan contaminantes (v. gr., compuestos orgánicos tóxicos persistentes y metales pesados).
- Los ambientes hipóxicos de los manglares purifican las aguas cloacales transportadas por los afluentes y disminuyen el cambio climático mediante la oxidación o reducción del óxido nitroso (gas de efecto invernadero) -producto de la descomposición anaeróbica de la materia orgánica óxido nítrico o a nitrógeno molecular respectivamente.
- Sirven como reguladores del flujo de agua de lluvia, reducen el efecto de las inundaciones.
- Se estima que por cada especie de manglar destruida se pierden anualmente 767 kg de especies marítimas de importancia comercial.

El siguiente diagrama que muestra cómo las funciones ecológicas de los ecosistemas de manglar son un puente entre el "valor" y el "beneficio neto" económico. El equilibrio entre la utilización del sistema por el hombre y preservar la calidad ambiental, determina un balance entre "deterioro" y "conservación".

**Figura 5.** Valores económicos y Funciones ecológicas.



**Fuente:** (Arancibia & Lara, 1999).

### 1.6. IMPORTANCIA SOCIO-CULTURAL.

Los manglares desempeñan un papel importante como fuente de recursos insustituibles para muchas poblaciones campesinas en los trópicos. A continuación se listan los recursos más importantes (Osti, Tanaka, & Tokioka, 2009):

- La pesca industrial a gran escala y la artesanal a nivel familiar.
- Carbón de leña, madera para construcción y leña.
- Zootría de muchas especies.
- Extracción de sal.
- Extracción de taninos.
- Hierbas medicinales.
- Cacería.
- Son utilizados para la recreación pasiva, los deportes acuáticos y actividad turística.

- Son importantes para la educación e investigación científica.

## **1.7. LEYES Y ORGANISMOS ENCARGADOS EN PROTEGER LOS MANGLARES.**

### **1.7.1. Constitución de la República del Ecuador.**

La Constitución de la República para proteger los manglares dice lo siguiente (Plan Nacional del Buen Vivir, 2013):

- **Art. 242.** El estado se organiza territorialmente en regiones, provincias, cantones y parroquias rurales. Por razones de conservación ambiental, étnico-culturales o de población podrán constituirse regímenes especiales.
- **Art. 257.** (Segundo inciso) Las parroquias, cantones o provincias conformados mayoritariamente por comunidades, pueblos o nacionalidades indígenas, afro ecuatorianos, montubios o ancestrales podrán adoptar este régimen de administración especial, luego de una consulta aprobado por al menos las dos terceras partes de los votos válidos.
- **Art. 405.** El sistema nacional de áreas protegidas garantizará la conservación de la biodiversidad y el mantenimiento de las funciones ecológicas. El sistema se integrara por los subsistemas estatales, autónomos descentralizados, comunitario y privado y su rectoría y regulación será ejercida por el estado. El estado asignará los recursos económicos necesarios para la sostenibilidad financiera del sistema y fomentará la participación de las comunidades pueblos y nacionalidades que han habitado ancestralmente las áreas protegidas en su administración y gestión.
- **Art. 406.** El estado regulará la conservación, manejo y uso sustentable, recuperación y limitaciones de dominio de los ecosistemas frágiles y amenazados entre otros, los páramos, humedales, bosques nublados, bosques tropicales secos y húmedos y manglares, ecosistemas marinos y marinos costeros.

## **1.8. PROTOCOLO PARA EL DERIVACIÓN DE DIRECTRICES DE CALIDAD DE SEDIMENTO CANADIENSES PARA LA PROTECCIÓN DE VIDA ACUÁTICA (ISQGs).**

Los sedimentos son el hábitat de muchos organismos bentónicos y epibentónicos. También influyen en el destino ambiental de muchas sustancias químicas en los ecosistemas acuáticos,

actuando como dos lavabos y posteriormente fuentes de sustancias que han entrado en el medio ambiente acuático. Muchos organismos acuáticos pueden estar expuestos a sustancias químicas a través de sus interacciones inmediatas con sedimentos del lecho; por lo tanto, se requiere que los puntos de referencia de la calidad ambiental (tales como guías de calidad de sedimentos) para apoyar las estrategias de protección y gestión de agua dulce, estuarios y los ecosistemas marinos. Bajo los auspicios del Consejo Canadiense de Ministros de Medio Ambiente (CCME), directrices canadienses calidad de los sedimentos para la protección de la vida acuática se están desarrollando a través del Grupo de Tarea CCME sobre las Directrices de Calidad del Agua. Estas directrices de calidad de sedimentos se pueden utilizar para evaluar la calidad de sedimentos, para ayudar a fijar objetivos de calidad de los sedimentos que sostendrá la salud del ecosistema acuático a largo plazo, y para desarrollar objetivos específicos del sitio (Canadian Environmental Quality Guidelines, 1990).

**Tabla 1.** Directrices provisionales de la calidad de sedimentos marinos (ISQGs; peso seco), los niveles de efectos probables (PEL; peso seco), y la incidencia (%) de efectos biológicos adversos en los rangos de concentración definidos por estos valores.

Sustancia	ISQG	PEL	%≤ISQG	ISQG<%<PEL	%≥PEL
Cadmio	0.7 µg.Kg <sup>-1</sup>	4.2 µg.Kg <sup>-1</sup>	6	20	71
Plomo	30.2 µg.Kg <sup>-1</sup>	112 µg.Kg <sup>-1</sup>	6	26	58
Mercurio	0.13 µg.Kg <sup>-1</sup>	0.70 µg.Kg <sup>-1</sup>	8	24	37

**Fuente:** (CEQGs, 1990).

## 1.9. METALES PESADOS.

Se definen como “metales pesados” aquellos elementos químicos que presentan una densidad igual o superior a 5 g.cm<sup>-3</sup> cuando están en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino- térreos). Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0,1% y casi siempre menor del 0,01%. No obstante, en primer lugar, conviene clarificar que el término “metales pesados” es impreciso. En verdad se pretende indicar con este término aquellos metales que, siendo elementos pesados, son “tóxicos” para la célula. Sin embargo en realidad cualquier elemento que a priori es beneficioso para la célula, en concentraciones excesivas puede llegar a ser tóxico (Aviñó,

2007). Los metales con mayor peligrosidad, por su toxicidad, para los seres humanos son el As, Cd, Hg y Pb (Chojnacka, 2006).

Los metales pesados están considerados como muy peligrosos para los seres vivos en general, pues poseen una gran toxicidad, en parte debido a su elevada tendencia a bioacumularse. La bioacumulación es un aumento de la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, de forma que llega a ser superior a la del producto químico en el ambiente. La toxicidad está causada frecuentemente por la imposibilidad del organismo afectado para mantener los niveles necesarios de excreción. El proceso se agrava durante el paso por las distintas cadenas tróficas, debido a que los niveles de incorporación sufren un fuerte incremento a lo largo de sus sucesivos eslabones, siendo en los superiores donde se hallan los mayores niveles de contaminantes. A este proceso se le denomina biomagnificación; es decir, muchas toxinas que están diluidas en un medio, pueden alcanzar concentraciones dañinas dentro de las células, especialmente a través de la cadena trófica (Aviñó, 2007). Los metales son generalmente no perjudiciales para los organismos en concentraciones que normalmente se encuentran en los estuarios. Algunos, como el zinc, son esenciales para metabolismo normal, pero son tóxicos por encima de un crítico umbral (Long, MacDonald, & Smith, 1995).

Dentro de los metales pesados se distinguen dos grupos:

Los Micronutrientes: La disponibilidad de los micronutrientes es esencial para el adecuado crecimiento y desarrollo de las plantas y para obtener rendimientos elevados, necesarios para el desarrollo de la vida de determinados organismos, son requeridos en pequeñas cantidades o cantidades traza y pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo se encuentran As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn (Mavengahama, Clercq, & McLachlan, 2014).

Metales pesados no esenciales: metales cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos, provocan disfunciones en sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son principalmente: Be, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn y Ti (Galán & Romero, 2008).

Los metales pesados han sido objeto de atención por sus características contaminantes peculiares. Poseen carácter acumulativo, su concentración no disminuye con el tiempo; son necesarios y beneficiosos para las plantas y otros organismos a determinados niveles, pero también son tóxicos cuando exceden unos niveles de concentración; Están siempre presentes en los suelos a unos niveles de concentración denominados niveles de fondo o “Background”, cuyo origen no es externo, sino que proviene del material parental originario de las rocas y su transformación; Con frecuencia se encuentran como cationes que interactúan fuertemente con la matriz del suelo, lo que en ocasiones se traduce en que incluso a altas concentraciones pueden encontrarse en forma química no dañina o inerte. Sin embargo estos metales pueden movilizarse y cambiar de forma química debido a cambios en las condiciones medioambientales. Por esta razón se les ha catalogado como bomba de relojería química (Gutierrez, 2002).

La elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación en los organismos vivos, los convierte en contaminantes prioritarios cuyos efectos tóxicos no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque si puede haber una incidencia muy importante a mediano y largo plazo (Galán & Romero, 2008).

Los metales pesados, son potencialmente contaminantes devastadores ya que contaminan el aire, el agua, el suelo y las plantas cuando se absorben en altas concentraciones o se depositan en el suelo; en conjunto esta contaminación afecta a los demás eslabones de las cadenas tróficas; desde el punto de vista biológico, se distinguen dos grandes grupos, aquellos que no presentan una función biológica conocida y los que tienen la consideración de oligoelementos o micronutrientes. Los oligoelementos o micronutrientes se requieren en pequeñas cantidades, o cantidades traza, por las plantas y animales; todos ellos son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital pero al superar cierto umbral, se vuelven tóxicos (Acosta, 2007).

### **1.9.1. Cadmio (Cd).**

El Cd es un metal de color blanco brillante, dúctil, maleable y resistente a la corrosión, es un elemento no esencial cuyas propiedades químicas son intermedias entre el Zn y el Hg. Su densidad es de  $8.642 \text{ g.cm}^{-3}$  y sus vapores son 3.88 veces más pesados que el aire. Su presión

de vapor es relativamente alta, por lo que pasa fácilmente al estado de vapor y en este estado se oxida rápidamente produciendo óxido de cadmio que permanece en el aire (Riguetti, y otros, 2014).

Es un metal pesado de gran toxicidad y presenta una alta peligrosidad ya que es muy bioacumulable a nivel radicular. Su alta toxicidad se pone de manifiesto a una reducción en la producción del suelo a partir de concentraciones de  $5 \text{ mg.Kg}^{-1}$  (Sierra, 2005), no se recupera como producto principal de las minas, sino como un subproducto de la extracción de otros metales no ferrosos, principalmente de minerales de zinc, alrededor del 18% del consumo mundial proviene del reciclaje (Riguetti, y otros, 2014). Los principales compuestos utilizados en la industria son: óxido, sulfuro, cloruro, bromuro y sulfato. Igualmente posee una serie de usos como en la industria del Zn y extracción del Cd a partir de sus residuos, cadmiado de metales, aleaciones con acero, Zn y Cu, pigmentos para pinturas, en Industria atómica, en la Industria del plástico y fabricación de células solares, etc. (OCDE, 1994).

La solubilidad está influenciada por el pH, Eh y por la cantidad total de cadmio. Presenta una fuerte tendencia a quedar absorbido por el carbono cálcico, por lo que en suelos carbonatados su biodisponibilidad se ve muy mermada (Lindino, Marciniak, Gonçalves, & Strey, 2014). La materia orgánica aumenta la capacidad de cadmio del suelo, y por tanto, aumenta la absorción de Cd. La materia orgánica forma complejos de Cd que son menos estables que los formados con otros metales pesados como Pb y Cu (Sierra, 2005).

Existen dos principales fuentes de obtención de cadmio, de tipo primario obtenido de la recuperación de la fundición del zinc y del cadmio, la otra fuente es de tipo secundario, derivado del reciclaje de baterías de níquel-cadmio, de las aleaciones de cobre-cadmio, hierro y otros, así como del reciclaje de polvos de hierro y cadmio (Riguetti, y otros, 2014).

#### **1.9.1.1. Características químicas de interés biológico del Cadmio.**

La mayor parte de cadmio que se emite a la atmósfera se deposita en la tierra y en las aguas de la región cercana a las fuentes de emisión; a partir de esta, el cadmio es ingerido por los organismos y transportados a todos los eslabones de las cadenas alimenticias. En aguas superficiales, el cadmio se presenta como ion libre, en este medio se une a la materia particulada. Cuando las aguas dulces llegan al mar, el ion cadmio al igual que los iones de

otros metales pesados, tienden a depositarse en los sedimentos y así queda limitado a las aguas de las costas y los estuarios (Szczygłowska, Bodnar, Namieśnik, & Konieczka, 2014).

En ambientes dulceacuícolas, está íntimamente asociado con la materia coloidal como  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{CdSO}_4$ . En el mar el 66% está presente como ion junto con  $\text{CdCO}_3$  (26%),  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (5%),  $\text{CdCl}_2$ , (1%) y  $\text{CdSO}_4$  (1%). En aguas costeras y estuarias, una alta proporción de este metal se encuentra asociado a partículas formando complejos. Las principales fuentes de Cd en ambientes acuáticos son debidas al lavado de los suelos agrícolas y a las descargas de la minería y la industria. Otro origen importante son los desechos municipales y los lodos de las plantas de tratamiento. Su presencia en ambientes marinos disminuye la capacidad de sobrevivencia de larvas y estadios juveniles de peces, moluscos y crustáceos (Flores, Gutierrez, Ortega, & Villaescusa, 1994).

### **1.9.2. Plomo (Pb).**

En su forma elemental es de color blanco plateado y se vuelve de color gris azulado cuando se expone al aire. Pertenece al Grupo IVA de la Tabla Periódica. Sus propiedades incluyen: un bajo punto de fusión, alta densidad, facilidad de fundición, baja resistencia, maleabilidad, facilidad de fabricación, resistencia a los ácidos, y resistencia a la corrosión. En la naturaleza el plomo se encuentra con el mineral de zinc, plata y cobre y se extrae junto con estos metales. La minería produce más del 90% del consumo mundial actual y el reciclaje representa alrededor del 10% del total del consumo mundial de plomo (Riguetti, y otros, 2014). Es un componente natural de la corteza terrestre, y se encuentran comúnmente en los suelos, plantas y agua a niveles traza. La aparición de Pb metálico en la naturaleza es poco frecuente. Los principales minerales de Pb son la galena ( $\text{PbS}$ ) y cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ), anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) y piromorfita ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) son menos importantes, pero se presentan con frecuencia. El Pb se encuentra generalmente en los minerales que también contienen Cu, Zn y Ag, y se extrae como un coproducto de estos metales (Cheng, 2010).

El plomo puede entrar al ambiente a través de liberaciones desde minas de plomo y otros metales, y desde fábricas que manufacturan o usan plomo, aleaciones de plomo o compuestos de petróleo. El plomo es liberado al aire cuando se quema carbón, o desechos. Una vez que el plomo entra a la atmósfera, puede viajar larga distancia si las partículas de plomo son muy

pequeñas. El plomo es removido del aire por la lluvia y por partículas que caen al suelo o a la superficie del agua. Los vertederos pueden contener desechos de minerales de plomo, de la manufactura de municiones o de otras actividades industriales como por ejemplo la manufactura de baterías. La disposición de productos que contienen plomo contribuye a la cantidad de plomo en vertederos municipales. Los usos del plomo en el pasado, por ejemplo en la gasolina son una de las causas principales del plomo en el suelo, y niveles más elevados de plomo se encuentran cerca de carreteras. La mayoría del plomo en el suelo en áreas urbanas descuidadas se deriva de casas viejas con pintura con plomo y de material emitido por el escape de automóviles cuando la gasolina contenía plomo (Abadin, 2013).

El plomo presenta dos estados de oxidación,  $+2$  y  $+4$ . El estado tetravalente es el mayor agente oxidante pero no es muy común en el ambiente, la mayoría del  $Pb^{+2}$  se encuentra en sales, donde se une a aniones que son poco solubles. El plomo se precipita con óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso. El plomo se encuentra presente en un gran número de minerales, siendo la forma más común el sulfuro de plomo (galena:  $PbS$ ). También son comunes, aunque en orden decreciente, la cerusita ( $PbCO_3$ ) y la anglesita ( $PbSO_4$ ). El plomo es un metal difícilmente movilizable, y bajo condiciones oxidantes la galena da origen a minerales tales como la cerusita y anglesita. La fase estable dominante del plomo es el  $PbCO_3$ , que se hace más inestable si las condiciones ambientales son más ácidas. El  $PbCO_3$  tiene un elevado producto de solubilidad y cuando este mineral se encuentra en aguas superficiales, se observan altas concentraciones de  $Pb$ . Bajo condiciones reductoras el  $PbS$  es la fase estable. El sulfuro de plomo se forma en estuarios y medios marinos donde los sulfatos se reducen a sulfuros que reaccionan con plomo para formar sulfuro de plomo (insoluble). Por tanto condiciones ambientales que provoquen un aumento del potencial redox, podrían originar la inestabilidad del sulfuro de plomo, con una subida de la concentración de plomo disuelto (Kocman, Horvat, Pirrone, & Cinnirella, 2013).

#### **1.9.2.1. Características químicas de interés biológico del Plomo.**

Las partículas de plomo de pequeño tamaño pueden permanecer en suspensión en la atmósfera durante semanas y, en este tiempo, trasladarse cientos de kilómetros. Mientras, que las partículas mayores, que constituyen aproximadamente el 95% del total de las emisiones, se depositan a muy corta distancia de las fuentes de emisión. Este tipo de deposición a partir de la

atmósfera es una de las mayores causas de contaminación del suelo y de las aguas, aunque, en los países en los que se ha suprimido el uso de la gasolina con plomo, la situación ha mejorado de forma drástica. El plomo puede encontrarse en las aguas disuelto o en partículas en suspensión. Realmente, pocos productos de plomo se disuelven fácilmente en el agua, precipitándose con frecuencia y depositándose seguidamente en los sedimentos fluviales u oceánicos. En la mayoría de los casos, el plomo presente en los suelos es relativamente insoluble y tiene poca movilidad, razón por la cual, los suelos contaminados lo retienen cientos y hasta miles de años. Resulta más móvil el plomo en ambiente ácido, algo frecuente en residuos mineros y en lixiviados de vertederos (PNUMA, 2010).

El hecho de conocer el contenido de plomo de un suelo no resulta necesariamente valioso para evaluar el potencial de riesgo para los organismos, humanos u otros, ya que el grado de exposición depende, con mucho, de la forma química o mineralógica bajo la que se presente. La mayor parte de los compuestos de plomo son relativamente insolubles, aunque la pequeña cantidad de plomo que puede disolverse es fácilmente asimilable por la biota. Algunos compuestos de plomo muy insolubles ejercen poco o ningún efecto sobre los organismos vivos. No existe una prueba única relativa a la bioasimilación: un compuesto no asimilable por las plantas acuáticas puede ser disuelto por los ácidos estomacales de un animal que la ingiera. Resulta urgente disponer de una prueba de bioasimilación que sea efectiva y económica (Abadin, 2013).

### **1.9.3. Mercurio (Hg).**

El Hg es un metal que ocurre en forma natural en el ambiente y que tiene varias formas químicas. El Hg metálico es un líquido inodoro, de color blanco-plateado brillante. Al calentarlo se transforma en un gas inodoro e incoloro. Se combina con otros elementos, por ejemplo cloro, azufre u oxígeno para formar compuestos de Hg inorgánicos o "sales," las que son generalmente polvos o cristales blancos; también se combina con carbono para formar compuestos de Hg orgánicos (Windham, y otros, 2014).

Puede permanecer hasta por un año en la atmósfera, donde puede ser transportado y depositado a nivel mundial. Se instala en última instancia, en los sedimentos de los lagos, ríos o bahías donde se transforma en metilmercurio, absorbido por el fitoplancton, ingerido por el

zooplancton y peces, y se acumula sobre todo en especies depredadoras de larga duración, como el tiburón y el pez espada (Lei, 2014). Durante su ciclo, el mercurio puede cambiar de estado y especie, pero su forma más simple es el mercurio elemental, nocivo para los seres humanos y el medio ambiente. Una vez liberado a partir de los minerales, o depósitos de combustibles fósiles y minerales yacientes en la corteza terrestre, y emitido a la biósfera, el mercurio puede tener una gran movilidad y circular entre la superficie terrestre y la atmósfera. Los suelos superficiales de la tierra, las aguas y los sedimentos de fondo se consideran los principales depósitos biosféricos de mercurio (Riguetti, y otros, 2014).

La contaminación por mercurio es un problema ambiental a nivel global. Muchos países han invertido importantes recursos humanos y materiales para investigar la eliminación del mercurio en suelos contaminado con dicho metal. Métodos de reparación tradicionales son la excavación del suelo, relleno sanitario, la limpieza de suelos, solidificación y extracción a través de técnicas físicas y químicas y así sucesivamente. Sin embargo, un nuevo método de biotecnología de fitorremediación, que utiliza plantas para la remediación in-situ y la eliminación de los residuos de suelos contaminados ha obtenido una amplia aceptación pública gradualmente (Zhongchuang, Li-ao, Fantao, & Al-Hamadani, 2015).

### **1.9.3.1. Características químicas de interés biológico del Mercurio.**

El mercurio, se presenta en las cadenas tróficas, en dos grupos de especies químicas, inorgánicas y orgánicas, con características toxicológicas diferentes; las especies químicas inorgánicas dentro de las cadenas tróficas, están constituidas por el propio Hg metal, el óxido de mercurio HgO y dos especies iónicas, el catión mercúrico  $\text{Hg}^{2+}$  y el mercurioso  $\text{Hg}_2^{2+}$ ; mientras que las especies químicas orgánicas son habitualmente tres: el dimetil mercurio  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , el metil mercurio  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y el fenil mercurio  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ . La especie del catión mercúrico  $\text{Hg}^{2+}$ , muy ácida y soluble en agua; una vez absorbido, por su característica de ácido blando, forma complejos con ligandos biológicos, preferentemente con átomos dadores de azufre, siendo el aminoácido preferido, la cisteína, con el cual forma un complejo estable, para su metabolización (Tong, Mei, & Lu, 2012). El catión mercurioso  $\text{Hg}_2^{2+}$  ( $\text{Hg}^+ - \text{Hg}^+$ ), se oxida con facilidad a mercúrico  $\text{Hg}^{2+}$ , y no es fácil que entre dentro de las cadenas tróficas, por su

parte, tanto el Hg metal, como el HgO, en forma de partículas, se encuentran en la atmósfera, y son fuentes continuas de contaminación. De las especies orgánicas, la que más interés tiene es el metil mercurio  $(\text{CH}_3)\text{Hg}^+$ , que es acumulado por los animales marinos, y por tanto es incorporado a las cadenas tróficas con facilidad (Meijian, Weijun, Zhuojing, & Zhiqun, 2014).

#### **1.10. DAÑOS EN EL ECOSISTEMA PRODUCIDOS POR LA CONTAMINACIÓN DE METALES PESADOS EN MANGLARES ALREDEDOR DEL MUNDO.**

Los metales pesados no son biodegradables y son muy persistente en el medio ambiente. A pesar de esto, las plantas han demostrado ser capaces de cambiar el patrón de respuesta después de la absorción de metales pesado. Poco se sabe acerca de las plantas de manglares y como manejan los metales pesados, pero investigaciones han demostrado que la concentración de metales pesados en sedimentos de un bosque era menor que la concentración de las hojas y la corteza de la planta de mangle (Gustafson, 2011).

A continuación se exponen algunos de los cuantos casos que se han realizado en esta especie de manglar y como han actuado al estar asociados a metales pesados.

Estudio de caso 1: En el caribe Colombiano se realizó un estudio con el contenido de Cadmio, Cobre, Zinc y Plomo en órganos de *Rhizophora Mangle* de la Ciénaga Grande de Santa Marta, las diferencias entre los contenidos de metales en órganos de *R. mangle* entre las tres parcelas ubicadas en el río Sevilla-CGSM no fueron significativas. Esto pudo ser debido a la cercanía de los puntos de muestreo a lo largo de la desembocadura y a la fuente de metales (que es la misma para las parcelas), donde las características de los árboles de manglar en el trayecto fueron casi constantes, con evidencias de un bosque uniforme y saludable; esto sugiere el hecho de que la tasa de absorción de un metal varía con los cambios en las condiciones fisiológicas de las plantas (Naranjo & Troncoso, 2008).

Estudio de caso 2: Una investigación realizada en Universidad Nacional de Colombia en la Facultad de Ciencias, Sede de Bogotá; se evaluaron los ecosistemas de manglar con diferente cobertura en cuanto a los procesos de retención, absorción y acumulación de metales pesados (Cr, Cd, Pb, Zn Y Cu). Comprobando que las tres especies de mangle estudiadas demostraron ser tolerantes a los metales Cu, Zn, Pb y Cr, acumulándolos en tejidos, principalmente en las

raíces, en concentraciones mayores a las disponibles en el sedimento, de tal modo que, podrían considerarse como especies fito-estabilizadoras en acciones de biorremediación (Villamil, 2010).

Estudio de caso 3: En California se estudiaron dos mangles, el mangle salado Carpintería, un humedal de 92 hectáreas y el mangle Stege un humedal de 100 hectáreas. Se determinó que los sedimentos poseen metales pesados y que hay una asociación entre sitio y especie de microorganismos. Esto lo que demuestra es que hay una relación entre la presencia de metales pesados en los mangles y la presencia de microorganismos en las muestras tomadas de ambos mangles (Cao, y otros, 2006).

Estudio de caso 4: En la isla de Hainan, China, se evaluó la acumulación y participación de siete metales traza en los manglares y los núcleos de sedimentos de tres humedales estuarinos, este estudio indico que el estado de la contaminación de todos los metales traza objetivo excepto el arsénico en los sitios de estudio estaban todavía en niveles relativamente bajos, y no han traído la tensión directa a los manglares en la isla de Hainan, China (Qiu, Yu, Zhang, & Wang, 2011).

Estudio de caso 5: Otra estudio realizado en manglares chinos que se encuentran principalmente en la costa del norte del Golfo y la costa de la isla de Hainan, se evaluó la distribución de Hg en los árboles de mangle y su implicación para el enriquecimiento de Hg en el ecosistema de los manglares, resultando que en los tejidos de plantas, la relación de Hg total es muy bajo, insignificante en términos de impacto sobre el medio ambiente, sin embargo en las hojas maduras mostraron una tendencia de concentración más alta (Zhenhua, y otros, 2010).

**Tabla 2.** Concentración de cadmio, plomo, cobre y zinc medidos en órganos de *R. mangle* y registrados en diferentes partes del mundo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  peso seco). Se presentan los valores promedios y los ámbitos (entre paréntesis).

ÓRGANO	Cd	Pb	Cu	Zn	REFERENCIAS
Hojas	--	--	4.5	12	Lamberti (1969). Sao Paulo-Brasil
Hojas	--	(27-32)	6.0	11	Golley et al. (1978). Darién-Panamá
Hojas	--	--	(3.0-4.0)	(6.0-7.0)	Peterson et al. (1979). Malasia
Hojas	--	--	4.1	11.5	Bhosale (1979). India
Hojas	<6.0	--	5.2	4.5	Ragsdale y Thorhaug (1980). Puerto Rico
Hojas	--	--	7.0	10	Snedaker y Brown (1981). Florida-EE. UU.
Hojas	--	(1.0-32)	(3-34)	(10-34)	Lacerda et al. (1986). Brasil
Hojas	<1	(<1.0-7)	(2.0-10)	(9.0-22)	Chiu y Chou (1991). China
Hojas	--	--	(3.5-16)	(6.0-19)	Soto (1992). Costa Rica
Hojas	3.2	--	22.2	24.6	Campos y Gallo (1997). Río Sevilla-CGSM
Hojas	0.1	2.7	1.6	69	Panitz (1997). St. Catarina-S. Brasil
Hojas	--	--	--	5.5	Silva et al. (1998). Itacurussá-Brasil
Hojas	<0.02	<0.2	<0.05	7.2	Silva et al. (1990). Bahía Sepetiba-Brasil
Tallo	--	--	0.6	6.2	Silva et al. (1990). Bahía Sepetiba-Brasil
Raíces Aéreas	--	--	0.4	7.2	Silva et al. (1990). Bahía Sepetiba-Brasil
Raíces Profundas	--	--	5.1	19.9	Silva et al. (1990). Bahía Sepetiba-Brasil
Hojas	0.1	<2.38	2.5	9.0	Naranjo y Troncoso (2008). Colombia
Tallo	0.1	<2.38	3.8	4.0	Naranjo y Troncoso (2008). Colombia
Raíces Aéreas	0.1	<2.38	1.6	8.2	Naranjo y Troncoso (2008). Colombia
Raíces Absorbentes	0.1	16.3	14	22.8	Naranjo y Troncoso (2008). Colombia

**Fuente:** (Naranjo & Troncoso, 2008).

### 1.11. VÍAS DE ENTRADA Y ORIGEN DE LOS METALES PESADOS EN SISTEMAS ACUÁTICOS.

Las principales vías de entrada de los metales a las plantas son el aire, el agua y el suelo, siendo las plantas un punto de conexión importante entre la parte abiótica y biótica del ecosistema en la transferencia de metales (Tel-Or & Forni, 2011). Los principales peligros ambientales de la transferencia de metales pesados desde el suelo a las plantas son la entrada de los metales en la cadena trófica, la pérdida de cobertura vegetal o cosecha por su fitotoxicidad y la absorción de metales desde el suelo por plantas tolerantes, que pueden producir efectos tóxicos en la flora y la fauna (Temminghoff, Plette, Nederlof, & van Riemsdijk, 1999).

**Figura 6.** Ecosistemas de manglar contaminados.



**Fuente:** (Olguín, Hernández, & Sánchez, 2007).

Los metales pesados tienen tres vías principales de entrada a los sistemas acuáticos (Abdelhafez, Abbas, & Attia, 2015):

- La vía atmosférica, se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos, principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales.

- La vía terrestre, es producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales.
- La vía directa, es a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

## **1.12. PRINCIPALES EFECTOS POSIBLES EN LA SALUD HUMANA Y EL MEDIO AMBIENTE DE METALES PESADOS.**

Debido al conjunto de reacciones químicas descritas hasta ahora, la toxicidad de los metales pesados se puede definir como elevada, tanto para microorganismos como para animales y plantas. Los metales pesados pasan del suelo a las plantas, y de ahí a los mamíferos. El problema esencial es que debido a la semejanza entre muchos contaminantes y los elementos trazas esenciales, las células pueden incorporar elementos tóxicos que quedan dentro de ellas o incorporados en su membrana causando un daño letal. En humanos, en general, crean problemas en los tejidos reproductivos y en desarrollo, de tal manera que existe un riesgo de exposición en útero (teratógenos) y primeros años de vida (acumulación). Entre los efectos conocidos tenemos (para los metales pesados que suponen un mayor problema) (Navarro, Aguilar, & López, 2007).

### **1.12.1. Efectos a la salud humana y medioambiental del Cadmio (Cd).**

Bronquitis; enfisema; nefrotoxicidad; infertilidad; cáncer de próstata; alteraciones neurológicas; hipertensión; enfermedades vasculares y óseas. El cadmio es considerado uno de los elementos más peligrosos para la alimentación humana, la población de mayor riesgo son las mujeres con deficiencias nutricionales o bajo contenido de hierro, también las personas con trastornos renales, los fetos y los niños con bajo contenido de hierro en sus reservas corporales. La (OMS) ha establecido una ingesta semanal tolerable provisional (ISTP) para el cadmio en  $7\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  de peso corporal siendo el riñón el órgano diana considerado crítico para controlar la toxicidad del cadmio en los humanos. Los efectos críticos principales incluyen un aumento de la excreción de proteínas en la orina como resultado de los daños de células tubulares proximales y la severidad del efecto depende de la duración y magnitud de la

exposición (Riguetti, y otros, 2014), particularmente por su carácter acumulativo. En el ambiente, el cadmio es peligroso porque muchas plantas y algunos animales lo absorben eficazmente y lo concentran dentro de sus tejidos. Una vez absorbido, se combina en animales con las metalotioneínas y se acumula en los riñones, el hígado y los órganos reproductores. Entre los casos de envenenamiento por cadmio mejor conocidos y documentados se encuentra el producido en Japón y denominado como enfermedad de Itai-Itai. A nivel molecular el cadmio es un conocido bloqueador del calcio en la membrana plasmática. En general, se sabe que desplaza al calcio y al cinc en determinadas proteínas además de causar estrés oxidativo. El resultado de todo ello suele ser un daño severo en el ADN y en los lípidos (Navarro, Aguilar, & López, 2007).

### **1.12.2. Efectos a la salud humana y medioambiental del Plomo (Pb).**

Es el metal con propiedades tóxicas que más se ha propagado en el ambiente en las últimas décadas. Alteraciones neurológicas, nefrotoxicidad, anemia, cáncer de riñón. Los animales pueden absorber plomo por inhalación o ingestión. Si la absorción es lenta, la excreción lo es más aún, de manera que el plomo tiende a acumularse. La anemia es el primer síntoma de envenenamiento crónico producido por el plomo en los animales, dado que interfiere en la síntesis del grupo hemo, reflejándose en síntomas tales como náuseas, vómitos y dolores abdominales. Más grave es la degeneración del tejido en el sistema nervioso central. El Pb suele aprovechar la metabolización del Ca para sustituirlo y dañar la célula (Saldivar, Tovar, & Namihira, 1995).

Sin embargo hay un denominador común en la toxicidad de ciertos metales. En efecto, aunque las proteínas específicas que se ven principalmente afectadas por mercurio, plomo, cadmio y arsénico pueden diferir de un metal a otro, se produce una interacción bioquímica similar que es la responsable de la toxicidad de estos cuatro metales. Un aspecto importante a considerar, concerniente a la toxicidad es que el tiempo de residencia de los metales pesados en el suelo ronda los miles de años. Por tanto, representan un riesgo permanente para la salud ambiental. No ocurre así con otros productos tóxicos como plaguicidas, insecticidas, derivados del petróleo etc., que son, hoy día, factores comunes de contaminación mundial. En consecuencia,

surge la necesidad de tratar, descontaminar, y remediar suelos contaminados por metales pesados (Navarro, Aguilar, & López, 2007).

En general la relativa inmovilidad de absorción de plomo en el suelo disminuye su biodisponibilidad para los seres humanos y la vida terrestre otros. Los compuestos orgánicos de plomo pueden bioacumularse en plantas y animales, El plomo se bioacumula en los organismos, en particular, en la biota que se alimenta principalmente de partículas, pero la biomagnificación de plomo inorgánico en la cadena alimentaria acuática no es aparente, pues los niveles de plomo, así como los factores de bioacumulación, disminuyen en el nivel trófico (Riguetti, y otros, 2014).

### **1.12.3. Efectos a la salud humana y medioambiental del Mercurio (Hg).**

El mercurio y sus compuestos son extremadamente tóxicos para los seres humanos y el medio ambiente. En grandes cantidades puede ser mortal para los humanos, pero incluso en dosis relativamente bajas pueden afectar gravemente produciendo alteraciones neurológicas al sistema respiratorio (Navarro, Aguilar, & López, 2007). En realidad todas las formas de contaminación por mercurio son potencialmente tóxicas, pero el rango de toxicidad varía considerablemente, siendo el vapor de mercurio la forma más peligrosa, dado que puede difundir a través de los pulmones hasta la sangre y luego hasta el cerebro, causando daños importantes. Un factor muy importante de los efectos del mercurio en el medio ambiente es su capacidad para acumularse en organismos y ascender por la cadena alimentaria. Hasta cierto punto, todas las formas de mercurio pueden llegar a acumularse, pero el metil mercurio se absorbe y acumula más que otras formas. El mercurio inorgánico también puede ser absorbido pero por lo general en menores cantidades y con menor eficiencia que el metil mercurio (EPA, 2007).

### **1.13. IMPORTANCIA DEL ANÁLISIS DE LOS METALES PESADOS.**

Las plantas soportan una variedad de estreses abióticos y bióticos, los cuales causan grandes limitaciones a la producción. Entre los factores de estrés abiótico, está la contaminación por metales pesados el cual representa un problema ambiental global que pone en peligro los seres humanos, animales y plantas. La exposición a metales pesados se ha documentado cambios en

la expresión de proteínas vegetales. Las proteínas son macromoléculas directamente responsables de la mayoría de los procesos biológicos en una célula viva. Por lo tanto, es necesario el análisis para detectar la respuesta de la planta al estrés por metales pesados (Cvjetko, Zovko, & Balen, 2014).

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades. Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre; sin embargo cuando se liberan en el ambiente por las actividades humanas pueden llegar a convertirse en contaminantes en el aire, agua superficial, subterránea, otros ambientes acuáticos y suelo. La presencia en el terreno de diferentes materiales y estructuras geológicas son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales, los que nos permitirían saber, de no haber existido la actividad humana, que tipo de suelo atraviesa un cauce de agua. Algunos de estos iones se encuentran en forma mayoritaria, respecto a los demás elementos en todas las aguas continentales:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{\pm 2}$ , mientras que otros se hallan a nivel de trazas, como es el caso de los metales pesados, siendo algunos de ellos necesarios para el correcto desarrollo de los microorganismos, plantas y animales (Abdelhafez, Abbas, & Attia, 2015).

La minería, los procesos industriales, los residuos domésticos son fuente importante de contaminación, que aportan metales al aire, al agua y al suelo especialmente. La importancia que tiene el estudio de metales pesados en aguas y sedimentos es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Sus efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque sí puede haber una incidencia muy importante a medio y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de éstos a sus depredadores, en los que se acaban manifestando. La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental, y si esta se halla reducida finamente aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos (Nema, Maity, Sarkar, & Mukherjee, 2014).

#### **1.14. CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS).**

A través de los últimos años han mejorado los instrumentos de detección de metales, con mayor sensibilidad y precisión. Actualmente los instrumentos más utilizados son los de espectrometría: espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS) por las técnicas de flama, horno termoeléctrico, generador de hidruros; Plasma acoplado inductivamente con emisión óptica (ICP-OES) o de masas (ICP-MS). Cada uno de ellos proporciona cualidades diferentes (Reyes, Alvarado, Antuna, González, & Vázquez, 2013).

La espectrofotometría de absorción atómica se ha usado para analizar trazas de muestras geológicas, biológicas, metalúrgicas, vítreas, cementos, aceites para maquinaria, sedimentos marinos, farmacéuticos y atmosféricos. Las muestras líquidas generalmente presentan pocos problemas de pre-tratamiento; entonces todas las muestras sólidas son primero disueltas. Las muestras gaseosas son casi siempre pre-tratadas extrayendo el analito por burbujeo del gas en una solución y analizando entonces esa solución, o absorbiendo los analitos en una superficie sólida y poniéndolo entonces en solución por lixiviación con los reactivos apropiados. El muestreo directo de sólidos puede efectuarse con un horno electrotérmico (Ghambarian, Yamini, & Esrafil, 2013).

El Principio de absorción atómica se fundamenta en que el elemento de interés se disocia de sus enlaces químicos y se coloca en estado no excitado, no ionizado y en su estado mínimo de energía, en estas condiciones el elemento es capaz de absorber de radiación emitida en líneas discretas de ancho de banda, por las mismas líneas que son emitidas el elemento de determinar, hay varias formas de disociar energía pero con pocas excepciones la disociación se realiza quemando la muestra en una llama, las líneas de emisión que deben ser absorbidas por la muestra se logran con lámparas de cátodo hueco, que es una fuente llena de un gas inerte argón o neón y muy baja presión y que tiene el cátodo fabricado o revestido por el elemento que se va a determinar, esta lámpara solo emite el espectro del elemento investigado, junto con el gas de relleno, este principio significa que cada elemento (catión) a determinar debe de disponer de su respectiva lámpara (Sorvajärvi & Toivonen, 2014).

### **1.14.1. Técnicas de medición por Espectrometría de Absorción Atómica.**

#### **1.14.1.1. Espectrometría de Absorción Atómica de Llama (FAAS).**

La técnica de absorción atómica en flama en una forma concisa consta de lo siguiente: La muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a la flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos (Urrutia, Yevenes, & Barra, 2002). Estos átomos absorben la radiación emitida por la lámpara 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. Esta señal de radiación electromagnética llega al detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura (Moresco & Dol, 1996). La llama 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 nitroso – acetileno, el óxido es el oxidante. Mientras que la mayoría de las técnicas espectroscópicas se utilizan para el estudio y caracterización de moléculas o iones en su entorno cristalino, la espectrometría de absorción atómica se usa casi para el análisis de átomos. Por consiguiente, la técnica resulta casi insuperable como método de análisis elemental de metales (Sorvajärvi & Toivonen, 2014).

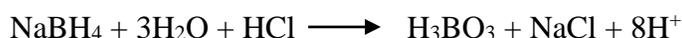
#### **1.14.1.2. Espectrometría de absorción atómica por vapor frío (CV AAS).**

Los átomos de los elementos analizados con Absorción Atómica no pueden existir como átomos libres y en su estado fundamental a temperatura ambiente, por lo cual deben ser calentados para romper los enlaces que los mantienen en forma de moléculas. La única excepción notable a esto es el mercurio. Los átomos libres de mercurio pueden existir a temperatura ambiente, por lo tanto el mercurio puede ser medido por absorción atómica sin calentar la celda. La técnica del vapor frío es usada para la determinación de mercurio (Carrasquero & Adams, 2002). Dependiendo de la forma en la que este está presente en la muestra. La muestra es tratada químicamente (digestada) para llevar al mercurio al estado de ión en una solución ácida. Un reductor colocado en la muestra reduce al mercurio a estado metálico. Desde que el mercurio adquiere una volatilidad apreciable, aun en temperatura

ambiente, el vapor de mercurio metálico puede ser conducido de la solución, por el vapor de un gas inerte, al atomizador de tubo de cuarzo (QTA), donde la absorción atómica es medida. Los reductores que son usados comúnmente en la técnica del vapor frío son el Borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) y el SnCl<sub>2</sub> (Ghambarian, Yamini, & Esrafil, 2013). En el presente trabajo investigativo, se utilizó como reductor NaBH<sub>4</sub>. El mercurio volátil es conducido del frasco de reacción haciendo pasar argón a través de la solución. Los átomos de mercurio son conducidos en el flujo de gas a través del tubo conectado a la celda de absorción, la cual es colocada en el paso de luz del espectrómetro de absorción atómica. Algunas veces la celda es calentada un poco para evitar la condensación del agua pero de otra forma la celda permanece completamente sin calentar (Sorvajärvi & Toivonen, 2014).

#### **1.14.1.3. Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS).**

La técnica de GH-AAS consta de tres etapas fundamentales: la generación y volatilización del hidruro, la transferencia del mismo y su posterior atomización en el espectrómetro de Absorción Atómica. La generación del hidruro se consigue tratando la muestra que contiene arsénico con una disolución de Borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) en medio ácido (HCl) (Reyes, Alvarado, Antuna, González, & Vázquez, 2013).



Donde H<sup>+</sup> es el hidrógeno naciente, “A” es el elemento formador de hidruro y “m” su estado de oxidación. Si bien, el reductor utilizado universalmente es el Borohidruro de sodio, la reacción es completa y rápida cuando se trata de la especie inorgánica As (III), en el caso de As (V) y las especies orgánicas Monometilarsénico (MMA) y Dimetilarsénico (DMA), la reacción es muy lenta por lo que es necesaria una reducción previa, para lo cual se utiliza yoduro de potasio o L-cisteína. Los productos gaseosos son llevados a la celda de muestreo en el paso de la luz del espectrómetro de absorción atómica. Al contrario de la técnica del mercurio, los productos gaseosos no son átomos libres del analito sino hidruros volátiles. Estas especies moleculares no son capaces de causar absorción atómica. Para disociar el gas de los

hidruros en átomos libres, la celda de muestreo debe ser calentada (Sorvajärvi & Toivonen, 2014).

## **2. METODOLOGÍA.**

### **2.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN.**

#### **2.1.1. Transversal.**

Debido a que se cuantificó la concentración de los metales pesados de cadmio, plomo, y mercurio, en muestras de raíces de la *Rhizophora mangle L.*, en un tiempo determinado, interesando estudiar el problema en ese momento.

#### **2.1.2. Experimental.**

Ya que los resultados se basaron en los análisis químicos realizados en los Laboratorios de la Unidad Académica Ciencias Químicas y de la Salud para la Investigación de las raíces de la *Rhizophora mangle L.*

### **2.2. LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.**

El presente trabajo se llevó a cabo en los Laboratorios de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala.

### **2.3. MUESTRA Y UNIVERSO.**

Se tomaron un total de ochenta muestras de raíz absorbente y raíz aérea de la *Rhizophora mangle L.*, considerando cuatro localidades (Puerto Hualtaco, Bajo Alto, Estero Huaylá y Jambelí) de la zona costera de la Provincia de El Oro, en época de sequía y lluvia, en marea baja.

### **2.4. TIPOS DE MUESTRAS.**

Se recolectaron raíces absorbentes y raíces aérea de la *Rhizophora mangle L.*, por cada punto de muestreo, tomándose aproximadamente 100 gr. de muestra, las cuales se trasladaron al laboratorio hasta su posterior análisis.

### **2.5. MATERIALES A UTILIZARSE.**

#### **2.5.1. Reactivos.**

- Agua desionizada.
- Agua destilada.
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) grado analítico al 64.9% marca J. T. Barker.
- Nitrógeno ultra-puro grado 5.0 (AA).

- Acetileno y aire (Absorción atómica).
- Permanganato de potasio grado analítico al 5% marca Merck.
- Ácido nítrico al 1%, 10% P.A.
- Estándar de Plomo (Pb) de 1000 ppm marca HACH.
- Estándar de Mercurio (Hg) de 1000 ppm marca HACH.
- Estándar de Cadmio (Cd) de 1000 ppm marca HACH.
- Boro-Hidruro de sodio grado analítico marca Merck.

### **2.5.2. Equipos.**

- Balanza analítica marca Shimadzu.
- Estufa marca Boeco.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Shimadzu (AA-6300).
- Generador de Vapor de Hidruros marca Shimadzu (HVG-1).
- Desionizador de agua.
- Cocineta.
- Campana de gases.
- GPS colorado 300 Garmin.

### **2.5.3. Materiales de vidrio.**

- Pipetas de 2, 5, 10 y 50 ml.
- Balones aforados de 25, 50, 100, 200 ml.
- Vasos de precipitación de 50, 100, 250 ml.
- Mortero.

### **2.5.4. Otros materiales.**

- Bolsas de polietileno.
- Micropipetas.
- Navaja de acero inoxidable.
- Papel aluminio.
- Papel filtro marca MACHEREY-NAGEL MN615 de 125mm.
- Pera para pipetas.
- Frascos de polietileno de 25 ml.
- Molino manual.

## 2.6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA ANÁLISIS.

### 2.6.1. Muestreo, preservación y tratamiento previo de las muestras.

El muestreo se llevó a cabo en época de lluvia y sequía en el 2014, Se tomaron secciones al azar aproximadamente de 20cm de raíz absorbente y raíz aérea de la *Rhizophora mangle L.*, considerando cuatro localidades (Puerto Hualtaco, Bajo Alto, Estero Huaylá y Jambelí) de la zona costera de la Provincia de El Oro.

**Tabla 3.** Ubicaciones de muestreo para raíces absorbentes y aéreas de la *Rhizophora mangle L.*, considerando cuatro localidades de la zona costera de la Provincia de El Oro en época de sequía y lluvia (n número de muestras).

Localidad	Parroquia	n	Coordenadas UTM	
			X	Y
Puerto Hualtaco	Huaquillas	M1	585630	9618414
		M2	585616	9618341
		M3	585651	9618283
		M4	585645	9618241
		M5	585649	9618196
Bajo Alto	Barbones	M1	622263	9656755
		M2	622323	9657400
		M3	622558	9658172
		M4	622785	9659040
		M5	622909	9660032
Estero Huaylá	Machala	M1	613026	9639698
		M2	612271	9639346
		M3	611897	9638868
		M4	611535	9638166
		M5	610893	9638091
Jambelí	Jambelí	M1	608624	9642159
		M2	608642	9642839
		M3	608357	9643449
		M4	608222	9644176
		M5	607999	9645071

**Fuente:** (Molina, 2014).

Las muestras de tejidos de raíz se digirieron cuidadosamente con ácido, asegurando la extracción completa de los metales y la destrucción total del material orgánico. El método

involucró una digestión ácida completa de los tejidos, con una posterior filtración y ajuste del volumen extraído; finalmente, se realizó la cuantificación por una técnica Espectrofotometría de Absorción Atómica (Vives De Andrés, 1999).

### **2.6.2. Muestras de organismos (raíces *Rhizophora mangle* L.)**

Cada muestra estuvo ubicada en árboles de *Rhizophora m.* maduros, a orillas de las zonas de muestreo. Empleando una navaja de acero inoxidable, se pudo tomar un total de ochenta muestras, de raíz absorbente y raíz aérea por localidad, tanto en la época de sequía como en la época de lluvia, para luego ser colocadas en bolsas plásticas de cierre hermético previamente rotuladas, hasta ser llevadas al laboratorio donde fueron procesadas.

**Figura 7.** Raíces absorbentes y aéreas de la *R. mangle*.



**Fuente:** (Molina, 2014).

### **2.6.3. Método de extracción por pre-digestión ácida de Cd, Pb y Hg en organismos (raíces *Rhizophora mangle* L.).**

El material vegetal por separado fue reducido hasta un tamaño de partícula aproximadamente de 8mm, empleando un molino manual y secando en una estufa Boeco a 60 °C durante 72 horas. Se pesó un gramo de muestra y se colocaron en recipientes plásticos previamente lavados con HNO<sub>3</sub> 10% (Anexo 5, 6 y 7). Se realizó una predigestión con 7 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado grado analítico a 64.99% marca J. T. Barker durante 24 horas, luego se llevó a baño maría durante 4 horas a una temperatura máxima de 60°C (Anexo 8 y 9), transcurrido este tiempo se procedió a filtrar con papel filtro marca MACHEREY-NAGEL MN615 de 125mm (Anexo 10) para transvasar el sobrenadante a un balón volumétrico de 25 ml y enrazar

con agua desionizada, para luego agregar 5 gotas de permanganato de potasio (Zdanowicz, Finneran, & Kothe, 1993). Los blancos recibieron el mismo tratamiento que las muestras vegetales.

**Figura 8.** Pre-digestión de muestras de raíces de *R. mangle*.



**Fuente:** (Molina, 2014).

#### **2.6.4. Procedimiento de análisis para la determinación de Cd, Pb y Hg en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica.**

##### **2.6.4.1. Lecturas de Cadmio y Plomo.**

El método empleado fue mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica por flama Aire-acetileno, acorde a la APHA- AWWA-WEF part 3111-B.

El procedimiento fue el siguiente:

- 1.- Prender el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, acorde a las indicaciones del fabricante, dejar por 5 minutos que se estabilicen las lámparas.
- 2.- Montar una curva de calibración entre 0,4 a 1,5 mg.L<sup>-1</sup> para Cd y 1 a 4 mg.L<sup>-1</sup> para Pb.
- 3.- Se realizó las lecturas por triplicado, tanto para los estándares, blancos y muestras.

#### 2.6.4.2. Lecturas de Mercurio.

El método empleado fue mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica por generación de vapor de hidruros en frío, acorde a la APHA- AWWA-WEF part 3112-B; en cuyo caso, el procedimiento fue el siguiente:

- 1.- Prender el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, acorde a las indicaciones del fabricante, dejar por 5 minutos que se estabilicen las lámparas.
2. Instalar la célula de cuarzo en el campo óptico del Espectrofotómetro utilizando el sistema de ensamblaje proporcionado por el fabricante.
- 3.- Se preparó el sistema de generación de hidruros (30 rpm) para su operación de acuerdo con las instrucciones del fabricante, se optimizó la concentración de los reactivos a utilizar, los caudales de líquido y del gas de purga (argón o nitrógeno), para obtener el máximo rendimiento de la configuración de cada sistema.
- 4.- Montar una curva de calibración entre 20 a 80  $\mu\text{L}^{-1}$ .
- 5.- Se realizó las lecturas por triplicado, tanto para los estándares, blancos y muestras.

#### 2.6.5. Preparación de curvas (soluciones estándares de Cd, Pb y Hg).

**Tabla 4.** Preparación de estándares para curvas de calibración, para un volumen final de 50ml.

<b>Soluciones Estándar</b>	<b>Volumen tomado (<math>\mu\text{l}</math>)</b>	<b>Concentración del estándar</b>
<b>Cd</b> ( $C_o^* = 1000 \mu\text{g.ml}^{-1}$ )	20	0,4 mg. $\text{L}^{-1}$
	40	0,8 mg. $\text{L}^{-1}$
	75	1,5 mg. $\text{L}^{-1}$
	100	2 mg. $\text{L}^{-1}$
<b>Pb</b> ( $C_o^* = 1000 \mu\text{g.ml}^{-1}$ )	50	1 mg. $\text{L}^{-1}$
	100	2 mg. $\text{L}^{-1}$
	150	3 mg. $\text{L}^{-1}$
	200	4 mg. $\text{L}^{-1}$
<b>Hg</b> ( $C_o^* = 100000 \mu\text{g.ml}^{-1}$ )	10	20 $\mu\text{L}^{-1}$
	20	40 $\mu\text{L}^{-1}$
	30	60 $\mu\text{L}^{-1}$
	40	80 $\mu\text{L}^{-1}$

**Fuente:** (Molina, 2015). \*Concentración inicial.

### 2.6.6. Lectura de las muestras.

Las lecturas de las muestras se realizaron en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Shimadzu (AA-6300). Se calibró la curva de estándares para cada elemento, luego se realizaron las lecturas del blanco y de las muestras. Instrumentalmente se realizaron 3 lecturas.

**Figura 9.** Lecturas en Espectrofotómetro de Absorción Atómica.



**Fuentes:** (Molina, 2014).

### 2.6.7. Tratamientos de los resultados.

Las unidades de absorbancia deben de ser comprobadas de tal manera que se cumplan con la curva lo cual lo verificamos con las concentraciones de control. Los cálculos se realizan en hojas Excel aplicando la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración actual} = \frac{\text{Concentración} * \text{FV} * \text{FD}}{\text{FP}}$$

Donde FV es el factor de volumen en que se ha diluido, FD es el factor de dilución y FP es el factor de peso.

### **2.6.8. Análisis estadístico.**

Para determinar las diferencias en las concentraciones de Cd, Pb y Hg en raíces absorbentes y raíces aéreas de la *Rhizophora mangle L.*, se aplicó un análisis Mann-Whitney (W) para comparar según la época de recolección, y para comparar los niveles de concentración del metal en las cuatro localidades se aplicó una prueba de Kruskal-Wallis y la prueba de la Mediana de Mood, probándose la significancia a un nivel  $p < 0,05$ . Los análisis computarizados de toda la estadística fue realizada utilizando el paquete Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.15.

### **3. RESULTADOS.**

Con esta investigación se pretende proporcionar información científica que permita tomar medidas de mitigación con respecto a la contaminación que se produce en la época de sequía y lluvia por metales pesados (Cd, Pb y Hg) en cuatro localidades del perfil costanero de la Provincia de El Oro.

Debido a la ausencia en la legislación nacional de estándares para la calidad de manglares, el presente trabajo investigativo se basa en un estándar a nivel internacional, Canadian Environmental Quality Guidelines (CEQG), Directrices provisionales de la calidad de sedimentos marinos (ISQGs). Tomando como referencia estos estándares ya que los sedimentos marinos se encuentran asociados a las raíces de mangle. Sin embargo existen leyes y organismos encargados de proteger los manglares en el Ecuador, en el Art. 405 y 406 del sistema nacional de áreas protegidas garantizará la conservación de la biodiversidad y el mantenimiento de las funciones ecológicas y así mismo el estado regulará la conservación, manejo y uso sustentable, recuperación y limitaciones de dominio de los ecosistemas frágiles y amenazados (Plan Nacional del Buen Vivir, 2013).

#### **3.1. CONTENIDO DE Cd EN LAS RAÍCES ABSORBENTES Y RAÍCES AÉREAS DE LA *Rhizophora mangle* L., CONSIDERANDO CUATRO LOCALIDADES DE LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO EN ÉPOCA DE SEQUÍA Y LLUVIA.**

Los resultados indican que las concentraciones de cadmio en las muestras de raíces absorbentes y raíces aéreas de la *Rhizophora mangle* L., considerando cuatro localidades de la zona costera de la Provincia de El Oro en época de sequía y lluvia, estaban por debajo del límite de detección del método utilizado (APHA- AWWA-WEF part 3111-B).

#### **3.2. CONTENIDO DE Pb EN LAS RAÍCES ABSORBENTES Y RAÍCES AÉREAS DE LA *Rhizophora mangle* L., CONSIDERANDO CUATRO LOCALIDADES DE LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO EN ÉPOCA DE SEQUÍA Y LLUVIA.**

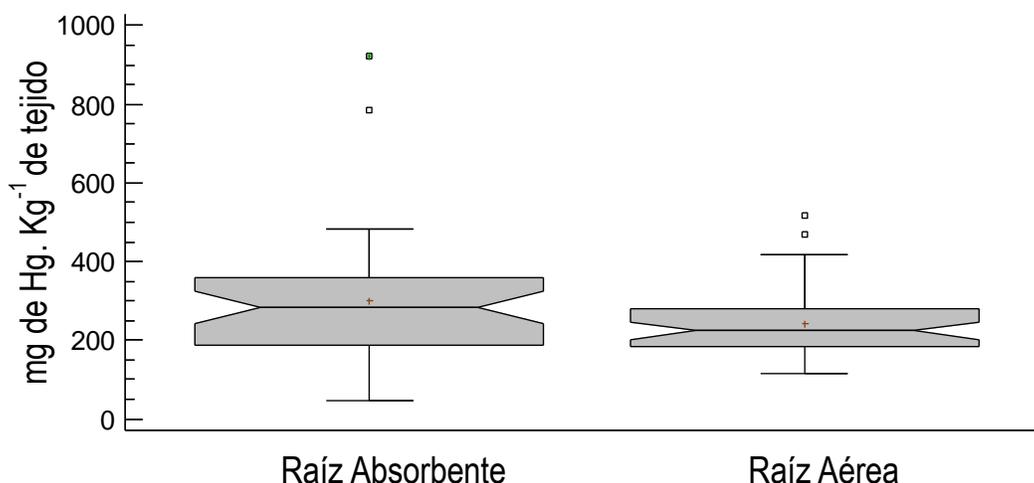
Los resultados indican que las concentraciones de plomo en las muestras de raíces absorbentes y raíces aéreas de la *Rhizophora mangle* L., considerando cuatro localidades de la zona

costera de la Provincia de El Oro en época de sequía y lluvia, estaban por debajo del límite de detección del método utilizado (APHA- AWWA-WEF part 3111-B).

### **3.3. CONTENIDO DE Hg EN LAS RAÍCES ABSORBENTES Y RAÍCES AÉREAS DE LA *Rhizophora mangle* L., EN LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO.**

Se analizaron los niveles de mercurio en un total de 80 muestras de raíces de *R. mangle*, 40 muestras de raíces absorbentes y 40 muestras de raíces aéreas, considerando cuatro localidades de la zona costera de la Provincia de El Oro (Gráfico 1). Las raíces absorbentes presentaron una concentración promedio de  $300,025 \pm 170,955$  mg de Hg.Kg<sup>-1</sup>, mientras que en las raíces aéreas una concentración promedio de  $243,125 \pm 91,141$  mg de Hg.Kg<sup>-1</sup>. La prueba W de Mann-Whitney (Wilcoxon) permitió comparar las medianas para los dos tipos de raíz de mangle (W=639,0; P=0,122). Sin embargo se relacionó las muestras de raíces del manglar, indicando que no existe relación entre las raíces absorbentes y aéreas, ya que se comportan de manera diferente respecto a la incorporación de mercurio que se encuentra disponible tanto de forma atmosférica como sedimentaria. Los valores que se presentaron en las raíces absorbentes se encontraron aproximadamente un 20% más de su concentración promedio de mercurio que en las raíces aéreas del mangle. Resultando que ambas concentraciones superaran los límites permisibles de la normativa canadiense (ISQGs): 0,13mg.Kg<sup>-1</sup>, y los niveles de efecto probable (PEL): 0,70mg.Kg<sup>-1</sup>.

**Gráfico 1.** Concentración promedio de Hg ( $\text{mg.Kg}^{-1}$  en peso seco) en raíces absorbentes y raíces aéreas de la *Rhizophora mangle L.*, en la zona costera de la Provincia de El Oro. La línea central indica la mediana (+ localización de la media).



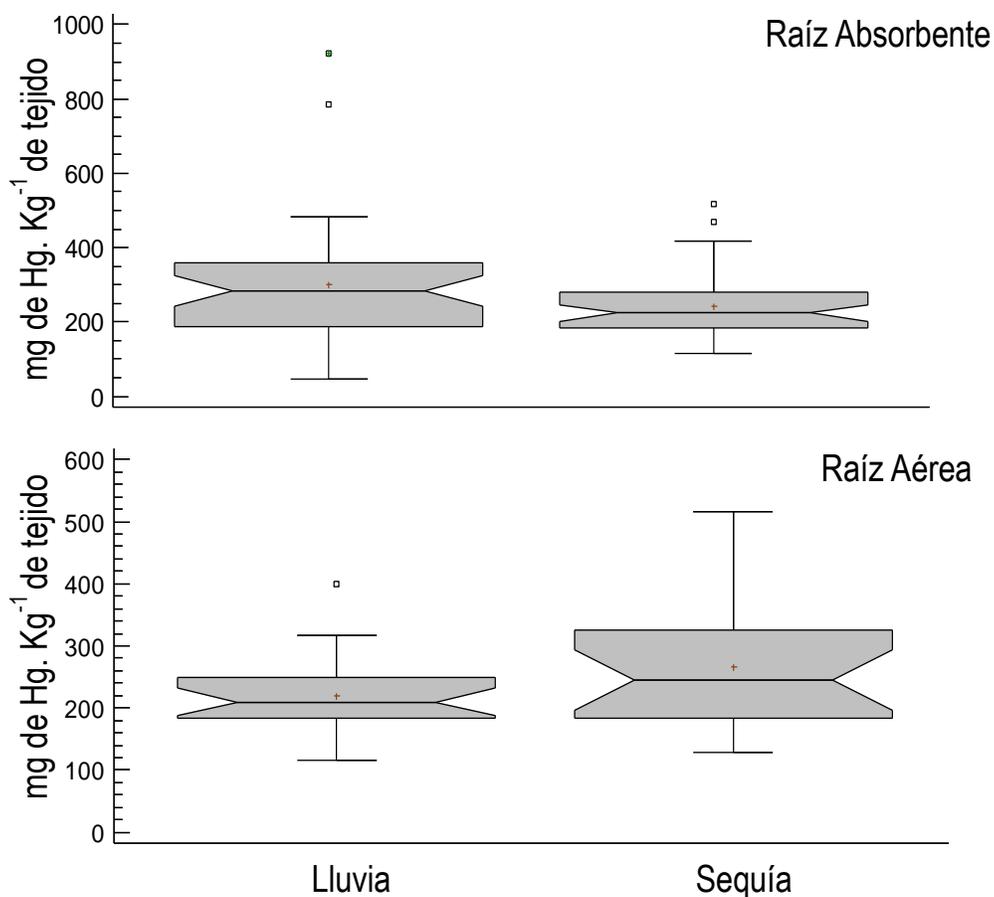
**Fuente:** (Molina, 2015).

### 3.4. CONCENTRACIÓN DE Hg EN RAÍCES ABSORBENTES Y AÉREAS DE LA *Rhizophora mangle L.*, EN ÉPOCA DE SEQUÍA Y LLUVIA, DE LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO.

Comparando los niveles de mercurio en raíces absorbentes y aéreas de la *R. mangle*, evaluando 40 muestras de raíces absorbentes y 40 muestras de raíces aéreas en época de sequía y lluvia. Se consideraron cuatro localidades de la zona costera de la Provincia de El Oro. Las raíces absorbentes y aéreas, presentaron que en época de sequía, la concentración promedio de mercurio fuera más elevada que en la época de lluvia (Gráfico 2). La prueba que se realizó de Kruskal-Wallis para evaluar los niveles de Hg en las raíces absorbentes de las cuatro localidades, señaló ( $KW=6,059$ ;  $P=0,013$ ), mientras que para las raíces aéreas, señaló ( $KW=1,29$ ;  $P=0,255$ ). Los valores que se presentaron en las raíces absorbentes en época de sequía se encontraron aproximadamente un 13% más de su concentración promedio de mercurio que en las raíces absorbentes en época de lluvia; mientras que las raíces aéreas en época de sequía presentaron aproximadamente un 22% más de su concentración promedio de mercurio que en las raíces aéreas en época de lluvia. Resultando que las concentraciones de

los dos tipos de raíces respecto a la época superaran los límites permisibles de la normativa canadiense (ISQGs):  $0,13\text{mg.Kg}^{-1}$ , y los niveles de efecto probable (PEL):  $0,70\text{mg.Kg}^{-1}$ .

**Gráfico 2.** Concentración de Hg ( $\text{mg.Kg}^{-1}$  en peso seco) en raíces absorbentes y aéreas de la *Rhizophora mangle L.* en época de lluvia y sequía, de la zona costera de la Provincia de El Oro. La línea central indica la mediana (+ localización de la media).



**Fuente:** (Molina, 2015).

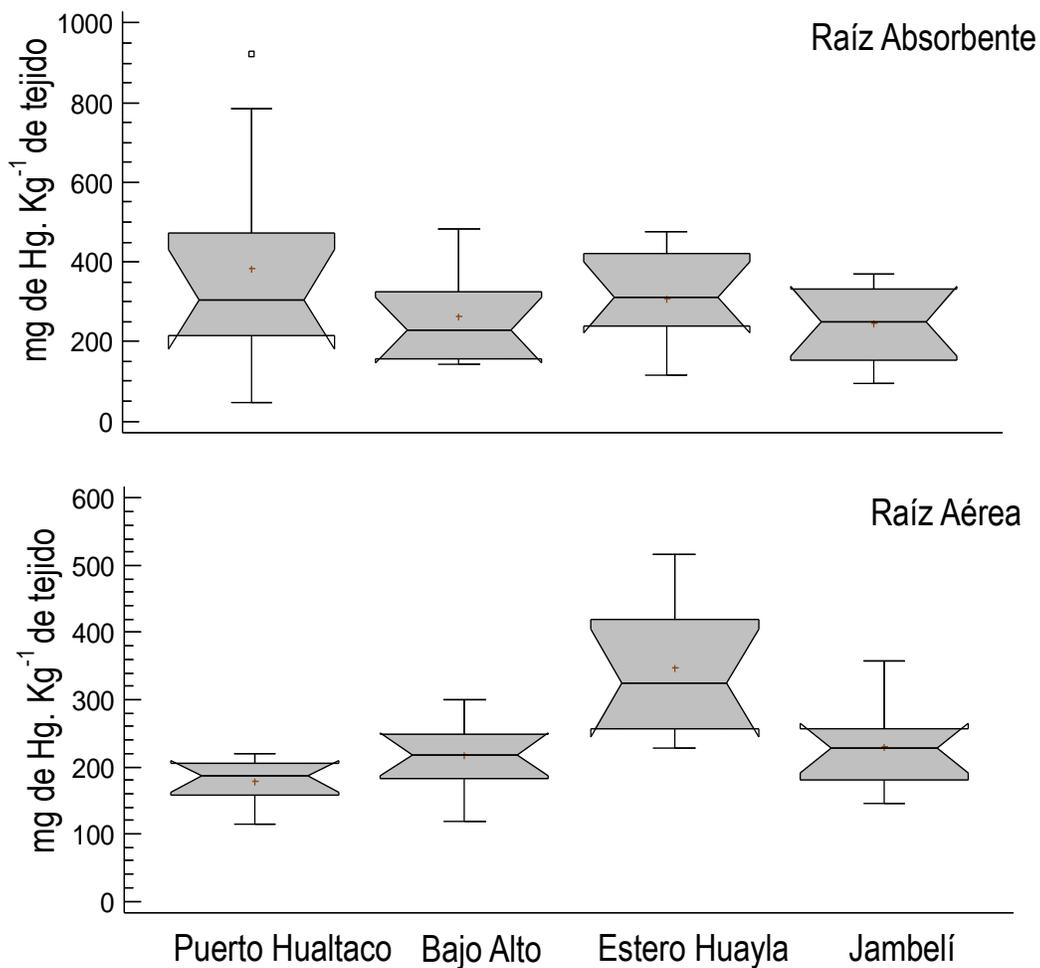
### 3.5. CONCENTRACIÓN DE Hg EN RAÍCES ABSORBENTES Y AÉREAS DE LA *Rhizophora mangle L.*, EN ÉPOCA DE LLUVIA Y SEQUÍA, EN CUATRO LOCALIDADES DEL PERFIL COSTANERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO.

En los datos de mercurio analizados, se compararon niveles de mercurio en raíces absorbentes y aéreas de la *Rhizophora mangle L.* evaluando 20 muestras de raíz en Puerto Hualtaco, 20

muestras de raíz en Bajo Alto, 20 muestras de raíz en el Estero Huaylá y 20 muestras de raíz en Jambelí en la zona costera de la Provincia de El Oro. En las raíces absorbentes se obtuvieron concentraciones promedio de  $382,462 \pm 246,971 \text{mg de Hg.Kg}^{-1}$ , presentando su máxima concentración de mercurio en la localidad de Puerto Hualtaco mientras que la menor concentración fue en la localidad de Jambelí (Gráfico 3). En cuanto a las raíces aéreas se presentaron concentraciones promedio de  $346,482 \pm 178,519 \text{mg de Hg.Kg}^{-1}$ , encontrándose su máxima concentración en la localidad del Estero Huaylá y su menor concentración en la localidad de Puerto Hualtaco (gráfico 3). La prueba que se realizó de Kruskal-Wallis en las raíces absorbentes, no se evidenciaron diferencias significativas en las raíces absorbentes respecto a la localidad ( $KW=1,93$ ;  $P=0,585$ ). Así mismo la prueba que se realizó de Kruskal-Wallis en las raíces aéreas, señaló ( $KW=18,099$ .;  $P=0,0004$ ).

Los valores que se presentaron en las raíces absorbentes de Puerto Hualtaco se encontraron aproximadamente un 30% más que en las raíces absorbentes de Bajo Alto, un 19% más que en las raíces absorbentes del Estero Huaylá y un 35% más que en las raíces absorbentes de Jambelí; mientras que en las raíces aéreas se presentaron concentraciones aproximadamente del 44% más que en las raíces aéreas de Puerto Hualtaco, un 32% más en las raíces aéreas de Bajo alto y un 27% más en las raíces aéreas de Jambelí. Resultando que las concentraciones tanto de las raíces absorbentes como aéreas respecto a localidad de muestreo superaran los límites permisibles de la normativa canadiense (ISQGs):  $0,13 \text{mg.Kg}^{-1}$ , y los niveles de efecto probable (PEL):  $0,70 \text{mg.Kg}^{-1}$ .

**Gráfico 3.** Concentración de Hg (mg. Kg<sup>-1</sup> en peso seco) en raíces absorbentes de la *Rhizophora mangle L.* en cuatro localidades (Puerto Hualtaco, Bajo Alto, Estero Huaylá y Jambelí) de la zona costera de la Provincia de El Oro. La línea central indica la mediana (+localización de la media).



**Fuente:** (Molina, 2015).

#### 4. CONCLUSIONES.

Mediante esta investigación se pudo hacer una comparación espacial y temporal de los niveles de Cd, Pb y Hg en la raíces absorbentes y aéreas de la *Rhizophora mangle L.* en cuatro localidades de muestreo del perfil costanero de la Provincia de El Oro en las épocas de sequía y lluvia del 2014. Las posibles fuentes de contaminación que se han producido en los mangles de la zona costera de la Provincia, sugiere, que son atribuidos a las actividades industriales y domesticas que han caracterizado a la Provincia de El Oro, una de ellas y quizás la más importante está relacionada con las actividades de la minería que datan desde 1895 aproximadamente cuando aparecieron las primeras empresas dedicadas a la explotación minera (Murillo, 2000), al gran uso de agroquímicos (mercuric oxide, mercurous chloride (calomel), phenylmercury acetate (PMA), phenylmercuric oleate (PMO), alkyl mercury, alkoxyalkyl y aryl mercury) los cuales fueron prohibidos desde noviembre del 2005 por la EPA, Unión Europea y Rotterdam Convention on Prior Informed Consent (PIC) (Red de Agricultura Sostenible , 2011) y en tercer lugar las descargas residuales sin tratamiento previo, que presumiblemente se ha venido realizando a lo largo de los años con el desarrollo urbanístico e industrial Orense.

Las concentraciones que se obtuvieron de cadmio y plomo en las muestras de raíces absorbentes y raíces aéreas de la *R. mangle*, estuvieron bajo del límite de detección del método utilizado (APHA- AWWA-WEF part 3111-B).

En cuanto a las concentraciones de mercurio en las raíces de *Rhizophora mangle L.*, mostraron un panorama diferente, ya que todos los análisis realizados superaron los límites máximos permisibles del protocolo Canadiense de directrices provisionales de calidad de los sedimentos para la protección de la vida acuática (ISQGs): 0.13 mg. Kg<sup>-1</sup>, sobrepasando a la vez sus niveles de efecto probable (PEL): 70 mg. Kg<sup>-1</sup>.

La comparación que se pudo efectuar al tipo de raíz se pudo concluir que las raíces absorbentes contenían aproximadamente un 20% más de su concentración de mercurio que las raíces aéreas. Sin embargo en la época de sequía tanto las raíces absorbentes como aéreas contenían aproximadamente un 40% más de su concentración de mercurio. Mientras que en las raíces que contenían una concentración de mercurio más alto respecto a la localidad fueron

en las raíces absorbentes de Puerto Hualtaco aproximadamente 28% más alto que en las otras localidades de muestreo y las raíces aéreas del Estero Huaylá aproximadamente 55% más alto que en las otras localidades de muestreo.

## 5. RECOMENDACIONES.

Evidentemente existe una contaminación ambiental por mercurio en los manglares de las cuatro localidades estudiadas de la zona costera de la Provincia de El Oro, sin embargo mediante esta investigación se ha logrado proporcionar información científica para futuras investigaciones. Las recomendaciones que se plantean en este estudio, son con la finalidad de que se lleven a cabo en algún momento, entre ellas son las siguientes:

- Realizar un estudio de la cinética de absorción de mercurio en el mangle con relación al tiempo.
- Realizar futuras investigaciones del mangle como especie fitoestabilizadora y estudios de translocación de los metales en el ecosistema manglar.
- Realizar reforestaciones de mangle, para proporcionar un ecosistema más limpio y saludable para las especies que dependen de él, y a la vez se pueda llevar a cabo su proceso de depuración en los sedimentos y agua de las zonas costeras.
- Realizar seguimientos regulares a las descargas que se realizan a los cuerpos hídricos principales de la Provincia de El Oro por parte de las instituciones gubernamentales pertinentes, exigiendo que los vertidos tengan tratamientos previos antes de ser descargados a los ríos y el mar.

## 6. BIBLIOGRAFÍA.

1. Abadin, H. (2013). The Toxicological Profile Program at ATSDR. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Human Health Sciences*, Págs. 42-45.
2. Abdelhafez, A., Abbas, M., & Attia, T. (2015). Environmental Monitoring of Heavy-Metals Status and Human Health Risk Assessment in the Soil of Sahl El-Hessania Area, Egypt. *Polish Journal of Environmental Studies*, Pág. 459.
3. Acosta, M. (2007). Determinación de metales pesados en suelos agrícolas del Valle del Mezquital, HGO. *Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*, Págs. 20-21.
4. Arancibia, Y. A., & Lara, D. . (1999). Ecosistemas de Manglar en América Tropical. *Los Manglares de América Latina en la Encrucijada*, Pág. 13.
5. Aviñó, N. (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados. *Ecosistemas*, Pág. 63.
6. Beitzl, C. (2014). Navigating Over Space and Time: Fishing Effort Allocation and the Development of Customary Norms in an Open-Access Mangrove Estuary in Ecuador. *Human Ecology: An Interdisciplinary Journal*, Pág. 395.
7. Bravo, E. (2003). LA INDUSTRIA CAMARONERA EN ECUADOR. *Acción Ecológica*, Págs. 1-5. Obtenido de Ponencia presentada en "Globalización y Agricultura. Jornadas para la Soberanía Alimentaria".
8. Canadian Environmental Quality Guidelines. (1990). PROTOCOLO PARA EL DERIVACIÓN DE DIRECTRICES DE CALIDAD DE SEDIMENTO CANADIENSES PARA LA PROTECCIÓN DE VIDA ACUÁTICA. *CCME*, Pág. 5.
9. Cao, Y., Cherr, G., Cordova, K. A., Fan, T., Green, P., Higashi, R., . . . Holden, P. (2006). Relationships between sediment microbial communities and pollutants in two California salt marshes. *Microbial Ecology*, Págs. 619-633.

10. Carrasquero, A., & Adams, M. (2002). COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA EL ANÁLISIS DE MERCURIO EN SUELOS PROCEDENTES DE EL CALLAO, ESTADO BOLÍVAR, VENEZUELA. *INTERCIENCIA*, Pág. 192.
11. CEQGs. (1990). tablas de resumen: PROTOCOLO PARA EL DERIVACIÓN DE DIRECTRICES DE CALIDAD DE SEDIMENTO CANADIENSES PARA LA PROTECCIÓN DE VIDA ACUÁTICA. *CCME*, Págs. 1-2.
12. Chapman, V. (1970). Mangrove Phytosociology. *Tropical Ecology*, Págs. 1-19.
13. Cheeseman, J. (2012). How red mangrove seedlings stand up. *Plant & Soil*, Pág. 321.
14. Cheng, H. (2010). La reducción catalítica de nitrato de catalizador Pd / SnO<sub>2</sub> utilizando ácido fórmico como agente reductor. *Conferencia Internacional de Bioinformática e Ingeniería Biomédica*, Págs. 17-18.
15. Chojnacka, K. (2006). Influencia de los hábitos de vida y las relaciones familiares en las concentraciones de elementos en el cabello humano. *Contaminación Ambiental*, Págs. 612-620.
16. Cvjetko, P., Zovko, M., & Balen, B. (2014). Proteomics of heavy metal toxicity in plants. *Molecular Biology*, Pág. 18.
17. Díaz, M. C., Castro, A. ., & Manjarrez, P. G. (2010). Mangle colorado (Hervario Rizophora Mangle). *Mangles de Cartagena de Indias "Patrimonio Bilógico y Fuente de Biodiversidad"*, Págs. 9-10.
18. Ding, Z., Wu, H., Feng, X., Liu, J., Liu, Y., Yuan, Y., . . . Jiayong, P. (2011). Distribution of Hg in mangrove trees and its implication for Hg enrichment in the mangrove ecosystem. *Applied Geochemistry*, Pág. 205.
19. DRNA. (2002). Los manglares. San Juan, P. R. *Programa de Manejo de la Zona Costera de Puerto Rico, Departamento de Recursos Naturales y Ambientales.*, Pág. 24.
20. EPA. (2007). EPA Reports on Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water. *Hazardous Waste Consultant*, Pág. 11.

21. Field, R., Laboy, E. N., Capella, J., Robles, P. O., González, C. M., & Dieppa, A. (2008). Jobos Bay Estuarine Profile: A National Estuarine Research Reserve. *National Oceanic Atmospheric Administration & Departamento de Recursos Naturales y Ambientales*, Pág. 24.
22. Flores, G., Gutierrez, E., Ortega, V., & Villaescusa, J. (1994). Heavy metals in coastal sediments of the Baja California (Mexico)-California (USA) border zone. *Ciencias Marinas*, Pág. 105.
23. Flores, V. F., Hernández, C. A., & Pardo, D. B. (2008). Importancia de los humedales costeros dentro del contexto de productividad mundial. *Ecosistemas acuáticos costeros: importancia, retos y prioridades para su conservación*, Págs. 151-154.
24. Galán, H. E., & Romero, B. A. (2008). Metales pesados y elementos traza. *Contaminación de suelos por metales pesados*, Págs. 49-53.
25. Ghambarian, M., Yamini, Y., & Esrafil, A. (2013). Liquid-phase microextraction based on solidified floating drops of organic solvents. *Microchimica Acta*, Pág. 519.
26. Goetz, A. (1983). Metals. *Ecohydrology, Evapotranspiration and Hydrogeochemistry of Carbonate Mangrove*, Págs. 56-57.
27. Gustafson, S. (2011). Mercury, arsenic and other heavy metals in the sediment of Fugong mangrove forest near Xiamen. *Xiamen University*, Págs. 2-5.
28. Gutierrez, J. (2002). Hazardous, Toxic, and Radiological Waste Remedial Action Work Breakdown Structure. *Cost Engineering*, Pág. 14.
29. Hema, M., & Indira, P. (2014). Mangroves and dependent communities: dynamics. *Journal of Tropical Agriculture*, Pág. 131.
30. Kathiresan, K., & Bingham, B. (2001). Biology of Mangroves and Mangrove Ecosystems. *ADVANCES IN MARINE BIOLOGY*, Pág. 4.
31. Klekowski, E., & Lownfield, R. (2007). Mangrove genetics. II. Outcrossing and lower spontaneous mutation rates in Puerto Rican rhizophora. *International Journal of Plant Sciences*, Pág. 373.

32. Kocman, D., Horvat, M., Pirrone, N., & Cinnirella, S. (2013). Contribution of contaminated sites to the global mercury budget. *Environmental Research*, Págs. 160-161.
33. Labovitz, M. (1983). Vegetación. *Aplicación de la teledetección a la exploración geobotánica de sulfuros metálicos*, Págs. 750-760.
34. Latorre, S., & Farrell, K. (2014). The Disruption of Ancestral Peoples in Ecuador's Mangrove Ecosystem: Class and Ethnic Differentiation within a Changing Political Context. *Latin American and Caribbean Ethnic Studies*, Pág. 293.
35. Lawson, R. (2004). Coordinating coastal wetlands monitoring in the North American Great Lakes. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, Pág. 215.
36. Lei, Z. (2014). Influence of dissolved organic matters prepared from organisms in aquatic ecosystem on mercury adsorption in sediment. *Journal of Chemical & Pharmaceutical Research*, Pág. 640.
37. Liang, J. B., Chen, Y. Q., Lan, C. Y., Tam, N. F., Zam, Q. J., & Huang, L. N. (2007). Recovery of novel bacterial diversity from mangrove sediment. *Marine Biology*, Págs. 739-741.
38. Lindino, C., Marciniak, A., Gonçalves, A., & Strey, L. (2014). Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*). *Revista Ambiente e Água*, Pág. 212.
39. Long, E. R., MacDonald, & Smith. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, Págs. 81-97.
40. Lozano, P. E. (2002). Los tipos de bosque en el sur del Ecuador. *Botánica Austroecuatorial*, Págs. 37-38.
41. MacFarlane, G., Koller, C., & Blomberg, S. (2007). Accumulation and partitioning of heavy metals in mangroves: A synthesis of field-based studies. *Chemosphere*, Pág. 1454.

42. Marchanda, C., Lallier, E., Baltzerb, F., Albérica, P., Cossac, D., & Baillifa, P. (2006). Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine Chemistry*, 17.
43. Martinelli, L., Victoria, R., Rezende, C., Mozeto, A., Lacerda, L., Ovalle, A., . . . Silva, C. (1988). The fate of trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle. *Science of the Total Environment*, Págs. 169-180.
44. Mavengahama, S., Clercq, W., & McLachlan, M. (2014). Trace element composition of two wild vegetables in response to soil-applied micronutrients. *South African Journal of Science*, Pág. 9.
45. Meijian, Z., Weijun, F., Zhuojing, F., & Zhiqun, G. (2014). Mercury and other heavy metal pollution in soil-vegetation system around compact fluorescent lamp production town in China. *Applied Mechanics & Materials*, Pág. 1446.
46. Molina, E. (2014). Ubicaciones de muestreo para raíces absorbentes y aéreas de la *Rhizophora mangle* L., considerando cuatro localidades de la zona costera de la Provincia de El Oro en época de sequía y lluvia .
47. Molina, E. (2015). Concentración promedio de Hg (mg.Kg-1 en peso seco) en raíces de la *Rhizophora mangle* L., en la zona costera de la Provincia de El Oro.
48. Molina, E. (2015). Localidades de muestreo del perfil costanero de la Provincia de El Oro.
49. Molina, E. (2015). Preparación de estándares para curvas de calibración.
50. Moresco, H., & Dol, I. (1996). Metales en sedimentos de la bahía de Montevideo. *Asoc. Cienc. Nat.*, Pág. 3.
51. Murillo, R. (2000). ZARUMA, historia minera Identidad en PORTOVELO. *Abya-Yala*, Pág. 7.
52. Nagelkerken, I., Blaber, S., Bouillon, S., Green, P., Haywood, M., Kirton, L., . . . Somerfield, P. (2008). The habitat function of mangroves for terrestrial and marine fauna. *Aquatic Botany*, Pág. 155.

53. Naranjo, Y., & Troncoso, W. (2008). CONTENIDOS DE CADMIO, COBRE, ZINC Y PLOMO EN ÓRGANOS DE *Rhizophora mangle* de la CIÉNAGA GRANDE DE SANTA MARTA, CARIBE COLOMBIANO. *Universidad de Magdalena*, Págs. 120-123.
54. Navarro, J., Aguilar, A., & López, J. (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Environmental Toxicology & Chemistry*, Pág. 234.
55. Nema, N., Maity, N., Sarkar, B., & Mukherjee, P. (2014). Determination of trace and heavy metals in some commonly used medicinal herbs in Ayurveda. *Toxicology & Industrial Health*, Pág. 960.
56. Noppadol, S., & Pongsakorn, P. (2014). Adsorption Behavior of Heavy Metals on Various Soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, Págs. 153-157.
57. OCDE. (1994). Evaluación del estudio de la OCDE sobre el transporte a larga distancia de los contaminantes del aire (LRTAP). *Medio ambiente atmosférico*, Págs. 445-454.
58. Olguín, E., Hernández, M., & Sánchez, G. (2007). CONTAMINACIÓN DE MANGLARES POR HIDROCARBUROS Y ESTRATEGIAS DE BIORREMEDIACIÓN, FITORREMEDIACIÓN Y RESTAURACIÓN. *Revista internacional de contaminación ambiental*, Págs. 139-154.
59. Osti, R., Tanaka, S., & Tokioka, T. (2009). The importance of mangrove forest in tsunami disaster mitigation. *Disasters*, Pág. 203.
60. Plan Nacional del Buen Vivir. (2013). *Leyes y organismos encargados en proteger los manglares*. Quito: 223-230.
61. PNUMA. (2010). Análisis del flujo del comercio y revisión de prácticas de manejo ambientalmente racionales de productos conteniendo cadmio, plomo y mercurio en América Latina y el Caribe. *UNEP*, Pág. 57.
62. Polanía, M. R. (2008). La particularidad de las raíces de *R. mangle* es que proporciona un hábitat idóneo para una gran biodiversidad tanto terrestre como acuática, las raíces en forma

- de zancos sirven de sustrato y hábitat para organismos permanentes o transitorios. *Biología Marina y Oceanografía*, Págs. 63-64.
63. Qiu, Y., Yu, K., Zhang, G., & Wang, W. (2011). Accumulation and partitioning of seven trace metals in mangroves and sediment cores from three estuarine wetlands of Hainan Island, China. *Journal of Hazardous Materials*, Pág. 638.
64. Ramírez, O. L. (2005). Factores que afectan la propagación y establecimiento de *Avicennia germinans* en ambientes degradados de regiones semiáridas subtropicales. *Universidad de Puerto Rico Recinto Universitario de Mayaguez*, Pág. 10.
65. Red de Agricultura Sostenible . (2011). Lista de Plaguicidas Prohibidos. *Rainforest Alliance, Certified*, Pág. 7.
66. Rengel, P., & Hualpa, A. (2009). PLAN DE MANEJO MANGLARES DE HUALTACO. *FUNDACIÓN ECOLÓGIA ARCOIRIS*, Págs. 4-5.
67. Reyes, M., Alvarado, A., Antuna, D., González, L., & Vázquez, E. (2013). METALES PESADOS: IMPORTANCIA Y ANALISIS. *Instituto Politécnico Nacional, Durango*, Pág. 23.
68. Rigueti, P., Cardoso, C., Cavalheiro, A., Lenzi, E., Fiorucci, A., & da Silva, M. (2014). Manganês, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio e crômio no chorume de aterro sanitário em Dourados, MS, Brasil. *Revista Ambiente e Água*, Pág. 153.
69. Saldivar, O. L., Tovar, T. A., & Namihira, G. D. (1995). PLOMO. *III Parte- Contaminantes Inorgánicos*, Pág. 27.
70. Sánchez, P. (2000). Importancia y Función Ecológica de los ecosistemas de Manglar. *Ecosistemas de Manglar*, Pág. 28.
71. Sierra, A. M. (2005). Niveles de metales pesados y elementos asociados en suelos de la provincia de Almería. Parámetros que los afectan y riesgos de contaminación. *Universidad de Granada*, Págs. 20-25.

72. Sorvajärvi, T., & Toivonen, J. (2014). Principles and calibration of collinear photofragmentation and atomic absorption spectroscopy. *Applied Physics B: Lasers & Optics*, 533.
73. Szczygłowska, M., Bodnar, M., Namieśnik, J., & Konieczka, P. (2014). The Use of Vegetables in the Biomonitoring of Cadmium and Lead Pollution in the Environment. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Pág. 14.
74. Tel-Or, E., & Forni, C. (2011). Phytoremediation of hazardous toxic metals and organics by photosynthetic aquatic systems. *Plant Biosystems*, Pág. 224.
75. Temminghoff, E., Plette, A., Nederlof, M., & van Riemsdijk, W. (1999). Bioavailability of heavy metals in terrestrial and aquatic systems: a quantitative approach. *Environmental Toxicology & Chemistry*, Pág. 1882.
76. Tong, B., Mei, Q., & Lu, M. (2012). A highly selective chemosensor for mercury(II) cations based on cyclometalated iridium(III) complex. *Inorganica Chimica Acta*, Pág. 392.
77. Tripathi, N., & Singh, R. (2014). Inland mangroves of the world. *Current Science*, Pág. 982.
78. Urrutia, R., Yevenes, M., & Barra, R. (2002). DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES BASALES DE METALES TRAZA EN SEDIMENTOS DE TRES LAGOS ANDINOS DE CHILE: LAGOS CHUNGARÁ, LAJA Y CASTOR . *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, Pág. 308.
79. Villamil, C. (2010). EVALUACIÓN DE ECOSISTEMAS DE MANGLAR CON DIFERENTE COBERTURA EN CUANTO A LOS PROCESOS DE RETENCIÓN, ABSORCIÓN Y ACUMULACIÓN DE METALES PESADOS (Cr, Cd, Pb, Zn Y Cu). *Universidad Nacional de Colombia*, Págs. 60-63.
80. Vives De Andrés, J. B. (1999). MANUAL DE TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS Y CONTAMINANTES MARINOS. *INSTITUTO DE INVESTIGACIONES MARINAS Y COSTERAS*, Págs. 135-137.

81. Wang'ondou, V., Bosire, J., Kairo, J., Kinyamario, J., Mwaura, F., Dahdouh, F., & Koedam, N. (2014). Litter Fall Dynamics of Restored Mangroves (*Rhizophora mucronata* Lamk. and *Sonneratia alba* Sm.) in Kenya. *Restoration Ecology*, Pág. 824.
82. Windham, L., Fleck, J., Ackerman, J., Marvin, M., Stricker, C., Heim, W., . . . Alpers, C. (2014). Mercury cycling in agricultural and managed wetlands: A synthesis of methylmercury production, hydrologic export, and bioaccumulation from an integrated field study. *Science of the Total Environment*, Pág. 221.
83. Zamora, P., & Cortés, J. (2009). Los manglares de Costa Rica: el Pacífico norte. *Biología Tropical*, Pág. 473.
84. Zdanowicz, V., Finneran, T., & Kothe, R. (1993). Digestion of fish tissue and atomic absorption analysis of trace elements. In: Lauenstein, G., Cantillo, A. (Eds.). Sampling and Analytical Methods of the National Status and Trends Program: National Benthic Surveillance and Mussel Watch Program 1984-1992. *National Oceanic and Atmospheric Administration, Silver Spring*, Págs. 31-51.
85. Zhang, J., Li, Z., Chen, J., Wang, M., Tao, R., & Liu, D. (2014). Assessment of heavy metal contamination status in sediments and identification of pollution source in Daye Lake, Central China. *Environmental Earth Sciences*, Pág. 1288.
86. Zhenhua, D., Hao, W., Xinbin, F., Jinling, L., L, Y., Yanting, Y., . . . Pan, J. (2010). Distribution of Hg in mangrove trees and its implication for Hg enrichment in the mangrove ecosystem. *Applied Geochemistry*, Pág. 6.
87. Zhila, H., Mahmood, H., & Rozainah, M. (2014). Biodiversity and biomass of a natural and degraded mangrove forest of Peninsular Malaysia. *Environmental Earth Sciences*, Pág. 175.
88. Zhongchuang, L., Li-ao, W., Fantao, Z., & Al-Hamadani, S. (2015). The Absorption and Enrichment Condition of Mercury by Three Plant Species. *Polish Journal of Environmental Studies*, Pág. 887.
89. Zhou, Y., Peng, Y., Li, X., & Chen, G. (2011). Accumulation and partitioning of heavy metals in mangrove rhizosphere sediments. *Environmental Earth Sciences*, Pág. 799.

# ANEXOS

**Anexo 1.** Mangle de la Provincia de El Oro.



**Anexo 2.** *Rhizophora mangle* L. o mangle rojo.



**Anexo 3.** Recolección de muestras.



**Anexo 4.** Identificación de Raíces aéreas y absorbentes por localidad.



**Anexo 5.** Muestras de raíces maceradas.



**Anexo 6.** Pesado de las muestras de *R. mangle*.



**Anexo 7. Secado de las muestras.**



**Anexo 8. Pre-digestión de las muestras.**



**Anexo 9.** Baño maría realizado a las muestras.



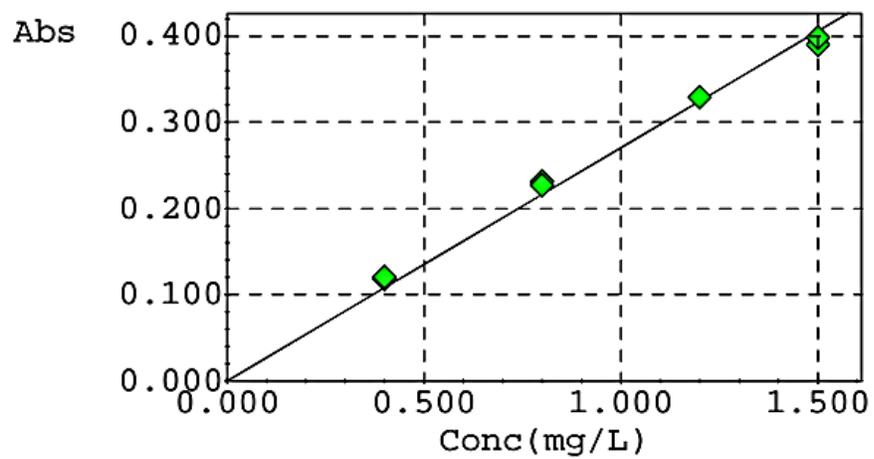
**Anexo 10.** Filtrado de las muestras.



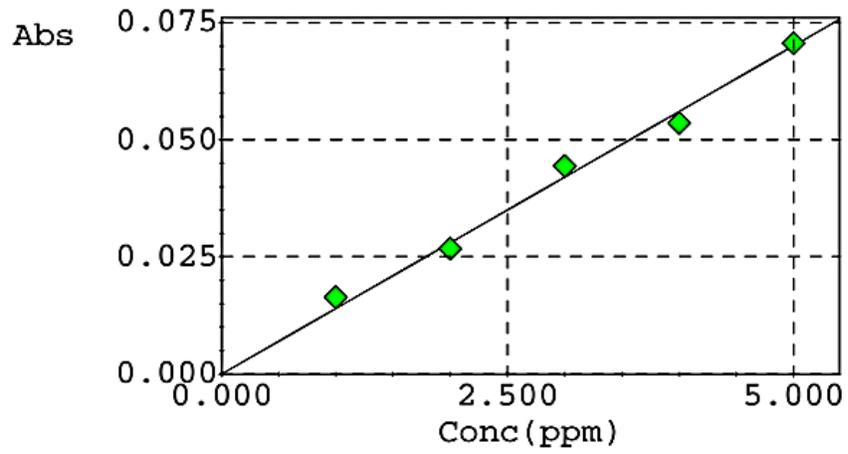
### Anexo 11. Lectura de las muestras.



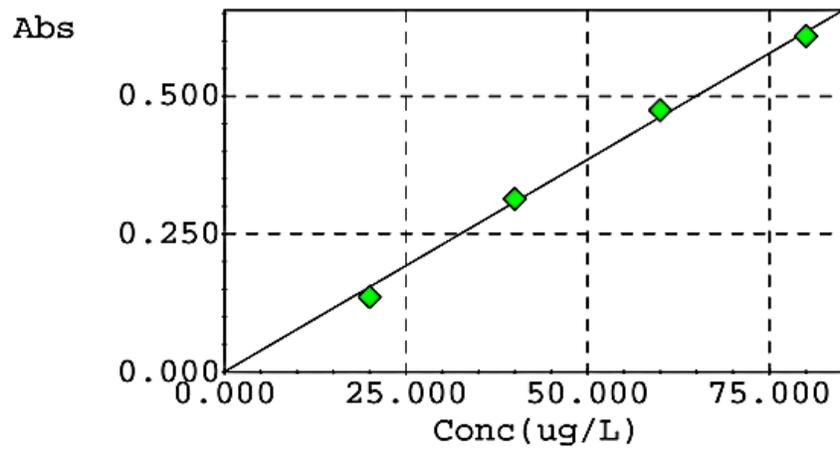
### Anexo 12. Curva de calibración para Cadmio.



**Anexo 13.** Curva de calibración para Plomo.



**Anexo 14.** Curva de calibración para Mercurio.



**Anexo 15.** Concentraciones de Hg en raíces absorbentes y aéreas de R. mangle, considerando cuatro localidades de muestreo en época de lluvia y sequía.

LOCALIDAD			Puerto Hualtaco	Bajo Alto	Estero Huaylá	Jambelí
ÉPOCA	RAÍZ	MUESTRA	Conc. (ug/L)	Conc. (ug/L)	Conc. (ug/L)	Conc. (ug/L)
L L U V I A	Absorbente	M1	350,050	396,575	471,902	332,837
		M2	331,473	212,688	329,598	365,728
		M3	233,821	246,773	477,356	327,213
		M4	279,495	158,152	329,598	311,193
		M5	190,533	298,100	419,923	370,671
	Aérea	M1	179,456	247,796	468,323	356,867
		M2	202,463	274,382	515,701	181,160
		M3	156,790	300,286	419,242	248,477
		M4	128,840	235,185	323,805	191,726
		M5	185,761	240,808	325,850	145,541
S E Q U Í A	Absorbente	M1	783,948	212,631	289,778	185,525
		M2	472,273	141,574	136,170	188,488
		M3	921,991	157,514	264,601	153,211
		M4	45,700	484,431	115,897	93,392
		M5	215,332	325,836	237,570	141,451
	Aérea	M1	205,460	201,035	227,492	316,136
		M2	115,366	182,081	284,777	241,660
		M3	219,607	174,038	243,365	255,806
		M4	204,865	119,418	255,806	157,982
		M5	186,580	190,887	1.137,461	213,711