





Geochemical and Environmental Assessment of Heavy Metals in the Gulf of Guayaquil 2019-2021

Daniela Paz-Barzola, Ing.¹, Kenny Escobar-Segovia, M.Sc.², Daniel Garcés-León, M. Sc.³ and David Altamirano, M. Sc.⁴

^{1,2,3,4}Escuela Superior Politécnica del Litoral, Ecuador, dpaz@espol.edu.ec, kescobar@espol.edu.ec, ogarcés@espol.edu.ec, darialta@espol.edu.ec





Abstract– The present study aims to contribute to the understanding of the current situation of heavy metal pollution in the Gulf of Guayaquil (GG). The GG is an area where multiple productive sectors operate, and most of the country's mangroves are located. The research objective is to evaluate the geochemical behaviour of heavy metals in the gulf by estimating the degree and distribution of pollution in the period 2019-2021 using monthly chemical reports of sediments provided by the company CGU S.A. We analyzed concentrations of As, Cd, Cu, Pb and Zn at 7 points in the GG, determined accumulation zones and the degree of pollution using indexing methods, correlated the data, and performed cluster analysis to determine possible sources.

Our findings showed an accumulation and pollution of Cu and Cr in 3 estuaries of the city of Guayaquil. The major pollution detected corresponds to 2020 data. The areas with higher accumulation exhibited a higher sediment contamination load. The ecological risk level remained low in all periods. Possible contamination sources are associated with anthropogenic activity from different productive sectors around the gulf.

Keywords: pollution, heavy metals, Gulf of Guayaquil, ecological risk.

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).
ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).
DO NOT REMOVE

Evaluación Geoquímica y Ambiental de metales pesados en el Golfo de Guayaquil 2019-2021

Daniela Paz-Barzola, Ing.¹, Kenny Escobar-Segovia, M.Sc.², Daniel Garcés-León, M. Sc.³ and David Altamirano, M. Sc.⁴

^{1,2,3,4}Escuela Superior Politécnica del Litoral, Ecuador, dpaz@espol.edu.ec, kescobar@espol.edu.ec, ogarcés@espol.edu.ec, darialta@espol.edu.ec

Resumen– El presente estudio busca aportar al conocimiento de la situación actual de la contaminación de metales pesados en el Golfo de Guayaquil (GG), zona donde se desarrollan múltiples sectores productivos y albergan la mayor parte de los manglares del país. El objetivo de la presente investigación es la evaluación del comportamiento geoquímico de los metales pesados en el golfo mediante la estimación del grado y distribución de la contaminación en el período 2019-2021. Los datos se obtuvieron de reportes químicos mensuales de sedimentos proporcionados por la empresa CGU S.A. Se analizaron las concentraciones de As, Cd, Cu, Pb y Zn ubicadas en 7 puntos en el GG. Se determinaron las zonas de acumulación y el grado de contaminación por métodos de indexación. Se correlacionaron los datos y se realizó un análisis de conglomerados para determinar las posibles fuentes.

Se evidenció acumulación y contaminación de Cu y Cr en 3 esteros de la ciudad de Guayaquil y en el 2020 se presentó el mayor grado de contaminación. Las zonas que registraron mayor acumulación presentaron una mayor carga de contaminación de sedimentos, sin embargo, el nivel de riesgo ecológico se mantuvo bajo. Las posibles fuentes de contaminación están asociadas a la actividad antropogénica proveniente de los diferentes sectores productivos en torno al golfo.

Palabras clave: contaminación, metales pesados, golfo de Guayaquil, riesgo ecológico.

I. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados generalmente se encuentran en bajas concentraciones en la corteza terrestre y son esenciales para el crecimiento y desarrollo de seres vivos en determinadas concentraciones [1]. Sin embargo, son tóxicos y afectan a salud y bienestar cuando sobrepasan el límite permisible [2], [3].

Una de las metas de la Agenda 2030 es reducir en la medida de lo posible la contaminación y la pobreza. Durante los últimos años el tema de los metales pesados en el contexto político internacional y medioambiental ha aumentado y se ha vuelto un reto el manejo efectivo de estos.

El objetivo de las investigaciones en este campo es analizar el comportamiento de los metales pesados, identificar las fuentes que lo generan y determinar sus posibles impactos en el medio. Es común ver cómo países desarrollados y en vías de desarrollo se enfocan en realizar estudios para evaluar la concentración de metales pesados en zonas de interés para

determinar las posibles fuentes y elaborar planes de acción para evitar, reducir y remediar el impacto [4]–[6].

En Ecuador, el tema se aborda desde diferentes perspectivas que van desde informes ambientales, investigaciones, hasta políticas. Los metales pesados están relacionados generalmente con la minería. Estudios de investigación evidencian altas concentraciones de metales pesados por encima del límite permisible en vertientes y ríos donde se procesan minerales [7], [8].

La zona de estudio está ubicada en el Golfo de Guayaquil (GG) donde se encuentra la mayor parte de los manglares del país [9]. Estudios previos sobre la contaminación en el estuario muestran concentraciones de metales pesados por encima de los niveles permisibles [10], [11]. En el golfo se desarrollan múltiples sectores productivos por lo que el origen de la contaminación puede provenir de diferentes fuentes que van desde la actividad doméstica, agrícola, las industrias y la minería.

El presente estudio contribuye a la comprensión de la situación actual de la contaminación por metales pesados en el Golfo de Guayaquil. El objetivo es analizar el comportamiento geoquímico de metales en la zona, a través de la evaluación del grado y la distribución de la contaminación durante el período comprendido entre los años 2019-2021.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Área de estudio

El área de estudio se encuentra en la costa del Océano Pacífico, al sureste del Ecuador y forma parte del sector denominado Golfo de Guayaquil. El GG es la entrante de agua más grande del Pacífico en América Latina con una extensión de 200 km N-S desde la Punta de Santa Elena en Ecuador hasta Cabo Blanco, Perú. El área de influencia del GG para este estudio incluye los cantones asentados a los alrededores del golfo pertenecientes a la provincia de Guayas: Guayaquil, Durán, Naranjal y Balao.

La superficie aproximada del área seleccionada es de 7,989.02 km². Predomina la cobertura de manglares y vegetación arbustiva y herbácea. El área abarca camaroneras, zonas agrícolas y áreas pobladas. Además, se presentan zonas de vegetación natural, plantaciones forestales y pastizales. En el GG se desarrollan múltiples sectores productivos primarios, secundarios y terciarios. La ciudad de Guayaquil es la principal ciudad portuaria y es el centro de actividades económicas, comerciales e industriales.

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).

ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).

DO NOT REMOVE

Los datos obtenidos para este estudio corresponden a 7 puntos ubicados en la zona del golfo, incluyendo 3 esteros en la ciudad de Guayaquil (Estero Cobina, Estero del Muerto y Estero Santa Ana) muestreados entre mayo de 2019 y agosto de 2021 a lo largo del periodo comprendido entre mayo de 2019 y agosto de 2021. La Fig. 1 muestra la ubicación geográfica de la zona de estudio y los puntos de control.

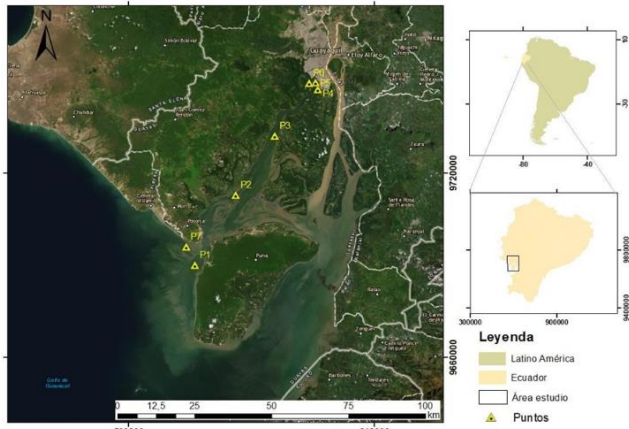


Fig. 1 Mapa de zona de estudio y puntos de interés en el Golfo de Guayaquil [11].

B. Recolección de datos

Los datos empleados para este estudio fueron obtenidos del monitoreo realizado a lo largo del GG presentados en el catálogo en línea de la empresa Canal de Guayaquil CGU S.A. El análisis químico presentado fue realizado por el personal técnico de la empresa Gruentec Cía. Ltda. y forma parte del proyecto “Dragado Golfo de Guayaquil”. El catálogo incluyó reportes mensuales desde el año 2019 hasta la actualidad y mostraron resultados de análisis químicos de muestras de agua y sedimentos en pleamar y bajamar de acuerdo con parámetros de campo y laboratorio.

C. Análisis de datos

Para proceder al análisis de los datos y evaluar la geoquímica y grado de contaminación se realizó un análisis estadístico para observar la tendencia de los datos. Se verificó la normalidad de los datos, tanto por elemento como por año, a través de la prueba de Shapiro-Wilk ($n \leq 50$) y se evaluó la homocedasticidad mediante la prueba de Levene. Posteriormente, se comparó las medias de las concentraciones de los metales pesados en los sitios de muestreo mediante una ANOVA con $p < 0.05$ como valor significativo. Si los datos no cumplían con la condición de normalidad, se aplicó la técnica estadística no paramétrica de Kruskal-Wallis.

Se correlacionaron los parámetros fisicoquímicos en conjunto con los metales pesados para obtener todas las correlaciones posibles para cada período. Debido a la no normalidad de la distribución de datos de los metales en sedimentos se realizó el análisis de correlación empleando coeficiente de correlación T de Kendall. Las pruebas estadísticas se realizaron usando el programa IBM SPSS

Statistics 22. La distribución espacial de los metales pesados se realizó empleando el Sistema de Información Geográfica ArcMap 10.8.

Se tomaron muestras de agua y sedimento, sin embargo, las concentraciones de metales en las primeras en su mayoría se encontraron por debajo del límite de detección del equipo, de ahí que para este estudio se trabajó solo con las muestras de sedimentos.

Con la finalidad de establecer una posible relación entre las concentraciones de metales pesados e índices de contaminación LPI y RI, se realizó una comparación. Del mismo modo, se llevó a cabo un análisis de componentes principales para delimitar las zonas de contaminación y determinar las posibles fuentes.

D. Indicadores de contaminación

Factor de contaminación (CF)

El CF sirve para determinar el nivel de contaminación de una sustancia tóxica en el ambiente [12]. Para calcular el nivel de contaminación por metal se sigue la ecuación (1):

$$CF = \frac{C_n}{C_{bn}} \quad (1)$$

Donde C_n es el valor de la concentración del metal n, y C_{bn} es el valor de fondo del elemento n. Los valores de fondo de cada metal para este estudio fueron 5; 30 ;20; 25; 60 para el As, Cu, Cr, Pb y Zn respectivamente. Un valor de CF menor a 1.5 indica una perturbación insignificante; 1.5 a 3 una perturbación evidente; 3-10 perturbación severa y mayor a 10 indica una perturbación severa [13].

Índice de Carga de Contaminación (PLI)

El PLI permite determinar la carga de contaminación en sedimentos [14]. Para obtener una evaluación del nivel de contaminación se emplea la siguiente ecuación (2) basándose en el valor de CF de los metales en cuestión.

$$PLI = (CF_{Me1} \times CF_{Me2} \times \dots \times CF_{Men})^{1/n} \quad (2)$$

Donde CF_{Men} corresponde al factor de contaminación de cada metal. Un valor de $PLI < 1$ indica ausencia de contaminación de metales pesados, mientras que valores de $PLI > 1$ indican presencia de contaminación.

Índice de Riesgo Ecológico Potencial (RI)

Desarrollado por Hakanson [12], permite la evaluación de los riesgos potenciales de los metales pesados en sedimentos empleando la toxicidad del elemento y los efectos en el medio acuático. De acuerdo al autor, el valor del factor de respuesta tóxica de los metales pesados As, Cu, Cr, Pb y Zn, es de 10, 5, 2, 5 y 1, respectivamente. Para obtener este índice se deben seguir las siguientes ecuaciones.

$$Er^{Me} = Tr^{Me} \times CF^{Me} \quad (3)$$

$$RI = \sum Er^{Me} \quad (4)$$

Donde Er^{Me} corresponde al riesgo ecológico potencial de cada metal (3), Tr^{Me} el factor de respuesta tóxica, CF^{Me} el factor de contaminación del metal (2) y RI la sumatoria del índice de riesgo ecológico global (4). RI consiste en 4 categorías: riesgo ecológico bajo ($RI < 150$), riesgo ecológico moderado ($150 < RI < 300$), riesgo ecológico considerable ($300 < RI < 600$) y riesgo ecológico muy alto ($RI > 600$) [15]–[17].

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Contaminación de metales pesados

En cada uno de los puntos se realizó el muestreo y análisis al menos una vez al año. La concentración de metales en sedimentos del GG se dio en el siguiente orden $Cr > As > Cu > Zn > Pb$, con mayores valores detectados en la zona más cercana al área poblada (puntos 3-6). La Fig. 2 muestra las zonas dónde se han acumulado los metales en cuestión de mayor a menor proporción. De color rojo, se encuentra la zona que presentó una mayor concentración de metales pesados. Esta zona coincide con el estuario interior del golfo y que es la más cercana a los poblados. De color amarillo y azul se encuentran las zonas que registran concentraciones en menor proporción y están ubicadas en el estuario exterior del golfo. En Malasia un estudio realizado a lo largo del río Mamut muestra cómo las concentraciones de metales potencialmente nocivos disminuyen entre un 20-97% disminuyen desde la posible fuente hacia afuera [18]. Se mencionan diversos factores como la precipitación de metales al aumentar el pH del río, el aumento del caudal, absorción de metales, y solubilidad de minerales en los terrenos cercanos.

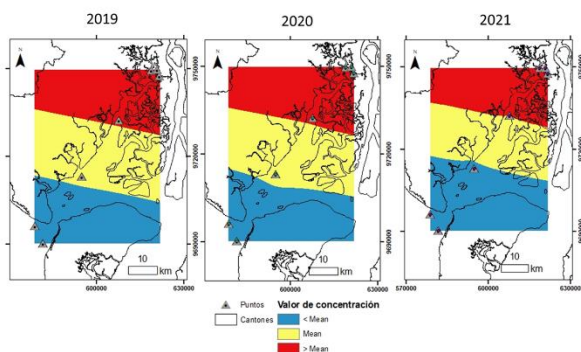


Fig. 2 Mapa de acumulación de metales pesados [19].

La Fig. 3 muestra cómo en los 3 años se han registrado concentraciones por encima del límite máximo permisible (LMP) en cada uno de los puntos (línea roja). El eje vertical corresponde a valores de concentraciones máximas normalizadas según el LMP permisible de cada metal. En todos los puntos se superó el límite permisible de algún metal pesado según la normativa nacional. En los puntos 3, 4, 5 y 6 las concentraciones estaban por encima del LMP para todos los metales a excepción del Pb. El Cu y Cr alcanzaron valores de

39 mg/kg y 23 mg/kg respectivamente muy superiores al límite nacional. Los resultados concuerdan con otros estudios realizados en las zonas del golfo evidenciando que la contaminación de metales pesados persiste y representa un riesgo potencial para la población.

Estudios a nivel internacional muestran altos valores de concentraciones de metales pesados en sedimentos estuarios recogidos cercanos a grandes ciudades portuarias. En la bahía de Quanzhou, al sureste de China se registran valores de Pb y Zn significativamente mayores que el promedio de la región y valores de fondo para Cr de 37.14 mg/kg, superiores al promedio de los sedimentos del presente estudio [20]. En el estuario de Musa y el puerto de Mahshahr en el Golfo Pérsico se realizó un estudio en muestras de peces, resultados revelaron la presencia de As y Hg en estos peces que son parte de la ingesta diaria [21]. En el Golfo de Suez, Egipto, se demostró que la zona estaba muy gravemente a moderadamente enriquecida en Cd, Pb y Zn respectivamente [22]. Estos estudios concuerdan en cuanto a la presencia de metales en zonas portuarias pobladas.

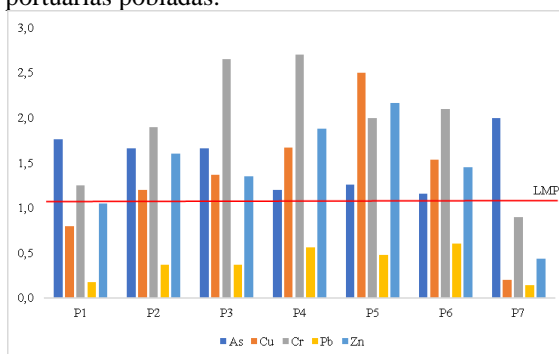


Fig. 3. Diagrama de concentraciones máximas de metales pesados normalizadas de acuerdo al límite máximo permisible (LMP) según normativa ecuatoriana [11].

Correlación y análisis de conglomerados

Se realizó un análisis de correlación en combinación con parámetros fisicoquímicos para obtener todas las correlaciones posibles entre los metales pesados en cuestión en cada año. A lo largo de los 3 años se dieron correlaciones moderadas y fuertes. De acuerdo con las tablas I-III se puede observar la correlación entre los metales pesados. En el 2019 el As tuvo una correlación positiva moderada ($r = 0.595$) con el Cr, se infiere se pudieron formar bajo las mismas condiciones, y una correlación significativa entre el Cr-Cu-Pb-Zn sugiriendo posibles fuentes similares. En el 2020 se dio una correlación fuerte entre Cu-Pb, Cu-Zn, Pb-As. En el 2021 se presentaron correlaciones positivas moderadas iguales al 2019.

TABLA I
ANÁLISIS DE CORRELACIÓN ENTRE METALES PESADOS EN EL 2019

| | pH | As | Cu | Cr | Pb | Zn | PLI | RI |
|-----|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----|
| pH | 1 | | | | | | | |
| As | -.188 | 1 | | | | | | |
| Cu | -.370** | .308* | 1 | | | | | |
| Cr | -.376** | .595** | .518** | 1 | | | | |
| Pb | -.216 | .301* | .482** | .479** | 1 | | | |
| Zn | -.318** | .303* | .689** | .585** | .669** | 1 | | |
| PLI | -.386** | .446** | .743** | .675** | .507** | .649** | 1 | |
| RI | -.309** | .751** | .576** | .764** | .439** | .535** | .697** | 1 |

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

* . La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Fuente: Adaptado de [11].

TABLA II
ANÁLISIS DE CORRELACIÓN ENTRE METALES PESADOS EN EL 2020

| | pH | As | Cu | Cr | Pb | Zn | PLI | RI |
|-----|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----|
| pH | 1 | | | | | | | |
| As | .020 | 1 | | | | | | |
| Cu | -.085 | .373** | 1 | | | | | |
| Cr | -.050 | .599** | .482** | 1 | | | | |
| Pb | -.103 | .543** | .778** | .640** | 1 | | | |
| Zn | -.026 | .470** | .743** | .604** | .712** | 1 | | |
| PLI | -.181 | .561** | .747** | .719** | .826** | .749** | 1 | |
| RI | -.074 | .725** | .666** | .680** | .785** | .687** | .817** | 1 |

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

* . La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Fuente: Adaptado de [11].

TABLA III
ANÁLISIS DE CORRELACIÓN ENTRE METALES PESADOS EN EL 2021

| | pH | As | Cu | Cr | Pb | Zn | PLI | RI |
|-----|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----|
| pH | 1 | | | | | | | |
| As | -.104 | 1 | | | | | | |
| Cu | -.303* | .171 | 1 | | | | | |
| Cr | -.415** | .313* | .544** | 1 | | | | |
| Pb | -.327* | .345** | .583** | .522** | 1 | | | |
| Zn | -.215 | .207 | .623** | .534** | .586** | 1 | | |
| PLI | -.324* | .354** | .728** | .728** | .722** | .732** | 1 | |
| RI | -.241 | .555** | .622** | .622** | .648** | .561** | .777** | 1 |

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

* . La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Fuente: Adaptado de [11].

Del análisis de conglomerados se obtuvieron 4 agrupamientos como se muestra en la Fig. 4. C1 corresponde a un agrupamiento de valores altos del factor 1 y bajos del factor 2 lo cual indica una nula a baja afectación de Cr, Cu, Zn y Pb que conlleva una ausencia de contaminación. C2 relaciona valores bajos de ambos factores indicando una afectación nula de metales pesados y por ende también una ausencia de

contaminación. C3 agrupa valores bajos correspondientes al factor 1 y altos del factor 2 indicando una afectación nula o baja de As. Finalmente, C4 pone en conjunto valores altos de ambos factores indicando que para este caso la contaminación está presente. El C2 coincide con los puntos de menor acumulación de metales (P1, P2, P7), el C1 y C3 con los de acumulación

media-alta (P2, P3, P4, P6) y el C4 con los de alta acumulación (P3, P4, P5, P6).

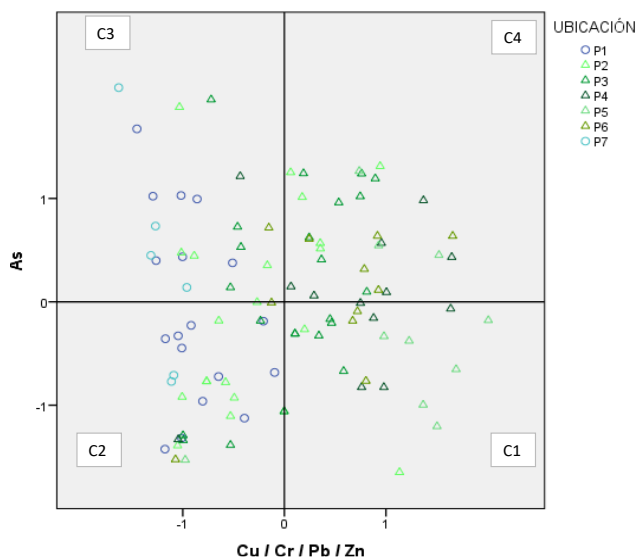


Fig. 4 Diagrama de dispersión de puntos muestreados[11].

Se realizó un análisis para investigar la relación entre los metales pesados presentes en los sedimentos del golfo y determinar sus fuentes potenciales. Estas fuentes pueden ser de origen natural o producto de la actividad humana. Las fuentes antropogénicas se encuentran aguas arriba y aguas abajo. En el caso de las fuentes aguas arriba se consideran las actividades agrícolas, mineras, industriales y la presencia de asentamientos humanos en las cercanías. Por otro lado, en cuanto a las fuentes aguas abajo se refieren al posible arrastre de contaminantes debido al flujo y reflujo generado por las mareas.

La presencia de estos metales pesados se debe generalmente a fuentes antropogénicas. Existen otros casos que evidencian la relación; por ejemplo, en Bahía de Quanzhou en China, los valores de Cu, Zn y Pb se relacionan con la actividad minera y emisiones domésticas de las últimas décadas [20].; mientras que en Tasmania (Australia) alegan que la contaminación del estuario de Derwent se debe al incremento de la urbanización y cambio climático [23]. Por otro lado, las altas concentraciones de metales pesados pueden provenir de fuentes naturales combinadas con la actividad antropogénica. Tal es el caso de los sedimentos en el río estuarino de Sangu (Bangladesh) que indican que el Pb y Zn puede provenir de fuentes antropogénicas y As, Ni, Zn, Cu y Cr de fuentes naturales [24]. Otro ejemplo se da en Malasia donde se ha determinado que la contaminación de Cu en el río Mamut se atribuye en gran medida a la actividad minera de la zona, en contraste con el Ni que además de atribuirse a la minería también se puede deber a factores naturales.

Evaluación del riesgo ecológico potencial

La carga de contaminación y el riesgo ecológico fueron cuantificados para todos los datos y analizados según cada año. Los resultados de CF de cada metal mostraron que en el 2019 no se presentó perturbación alguna a causa de Cu, Pb y Zn, pero si una evidente de Cr y As. Para el 2020, se presentaron signos de perturbación de As, Cu, Cr y Zn, y nula de Pb. En el 2021 los valores registrados disminuyeron respecto al 2020 indicando una disminución en la contaminación. En ninguno de los escenarios se dio alguna perturbación severa.

Respecto al índice de carga de contaminación o PLI, la Fig. 5 muestra los valores de carga de contaminación y los compara con el valor límite (PLI=1) que indica ausencia o presencia de contaminación. En el 2020 se presentó contaminación en 5 de los 7 puntos. A pesar de que existe una carga de contaminación de metales pesados en el 2020, el RI se mantuvo en todo momento bajo (RI<150) como se observa en la Fig. 6.

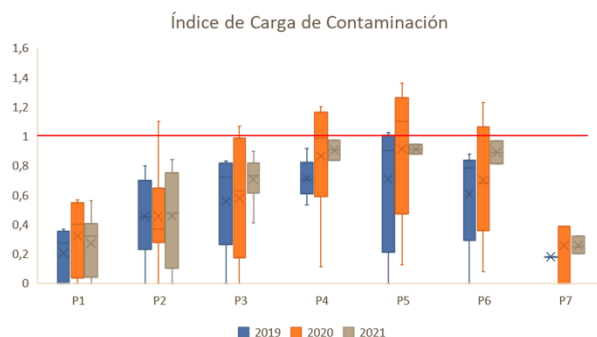


Fig. 5 Diagrama de índice de carga de contaminación en puntos de interés [19].

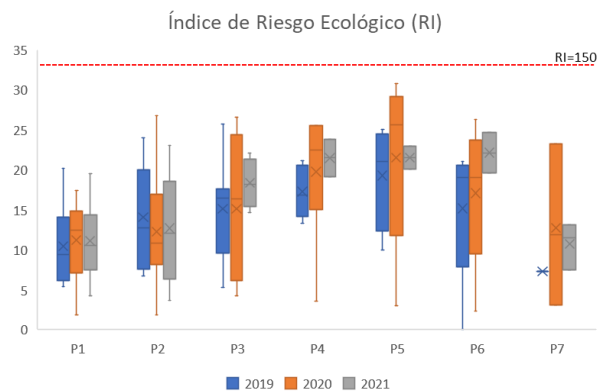


Fig 6 Diagrama de índice de Riesgo Ecológico (RI) en puntos de interés [19].

En relación con los resultados obtenidos del análisis de conglomerados, se ponen en evidencia los puntos que presentan contaminación y se confirma que los puntos más cercanos a las zonas pobladas fueron los que presentaron alguna contaminación respecto a los distintos metales pesados

estudiados. Estos puntos se pueden observar distribuidos geográficamente en la Fig. 7.

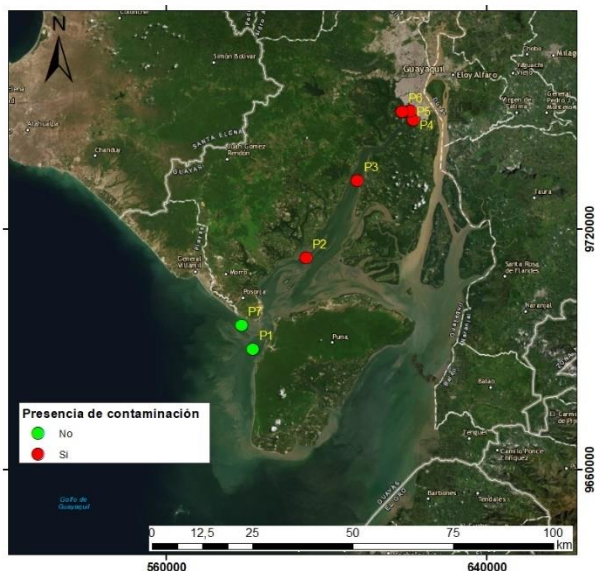


Fig. 7 Mapa de ubicación de puntos de contaminación.

A pesar de que a lo largo del periodo de estudio se registraron concentraciones superiores a los límites permisibles y que índices de carga de contaminación indicaran la presencia de contaminación, el riesgo ecológico permaneció bajo. En Laogang, suburbio de Shanghai, se detectaron altas concentraciones de Cu, Zn, Cd y Cr superiores a sus respectivos valores de fondo, sin embargo, al igual que en este estudio el riesgo ecológico permaneció bajo (26-104) en todos los puntos muestreados [25].

Es de gran importancia realizar estudios y conocer a qué nivel estamos respecto al umbral de presencia de riesgo para evitar impactos más severos.

IV. CONCLUSIONES

En conclusión, en el período comprendido entre 2019-2021 se evidenció una contaminación por metales pesados en la zona del Golfo de Guayaquil. El promedio anual de acumulación de As se mantuvo por debajo del límite permisible, sin embargo, se registraron casos en los que se superaron los límites que mostraron una ligera perturbación en el medio. El Cu y Cr se acumularon en los puntos cercanos a los poblados registrando un aumento de contaminación por parte de estos metales, presentando un pico en el 2020. En el caso del Pb, no se registraron concentraciones anómalas por lo que no hubo indicios de contaminación de Pb. El Zn tendió a acumularse al norte en promedio por debajo de los límites permisibles, se registró una ligera contaminación en 2020 que disminuyó en 2021.

Los puntos de estuario interior presentaron indicios de contaminación a diferencia de los de estuario. Las posibles fuentes de contaminación se asocian a la actividad

antropogénica alrededor del golfo. Concentraciones altas de Cu y Cr se podrían deber al vertido de desechos de industrias manufactureras, actividad minera y al sector de transporte marítimo. No se asocia la contaminación a una fuente específica ya que no se han registrado valores muy anómalos que permitan limitar las opciones.

Los resultados ponen en evidencia que hay valores que no siguen la norma ambiental, mas no inducen a una contaminación severa. A pesar de ello, es importante seguir estudiando la zona para evitar un impacto ambiental más dañino.

REFERENCIAS

- [1] A. Pal, S. Bhattacharjee, J. Saha, M. Sarkar, and P. Mandal, "Bacterial survival strategies and responses under heavy metal stress: a comprehensive overview," *Crit Rev Microbiol*, vol. 48, no. 3, pp. 327–355, May 2022, doi: 10.1080/1040841X.2021.1970512.
- [2] S. Jiménez-Oyola *et al.*, "Análisis espacial del riesgo para la salud por exposición a metales pesados en el campo minero Ponce Enríquez," Montego Bay: 17th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology, 2019, pp. 24–26. doi: 10.18687/laccei2019.1.1.117.
- [3] S. Jiménez-Oyola *et al.*, "Multi-pathway human exposure risk assessment using Bayesian modeling at the historically largest mercury mining district," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 201, no. March, p. 110833, 2020, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110833.
- [4] Q. Yang, Z. Li, X. Lu, Q. Duan, L. Huang, and J. Bi, "A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment," *Science of The Total Environment*, vol. 642, pp. 690–700, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.068.
- [5] G. Medunić, Ž. Fiket, and M. Ivanić, "Arsenic Contamination Status in Europe, Australia, and Other Parts of the World," in *Arsenic in Drinking Water and Food*, Singapore: Springer Singapore, 2020, pp. 183–233. doi: 10.1007/978-981-13-8587-2_6.
- [6] D. Paz-Barzola, K. Escobar-Segovia, and S. Jiménez Oyola, "Evaluación de la calidad del suelo en núcleos poblados cercanos a la zona minera aurífera de Ponce Enríquez," *Enfoque UTE*, vol. 13, no. 4, Oct. 2022, doi: 10.29019/enfoqueute.811.
- [7] S. Jiménez-Oyola *et al.*, "Ecological and probabilistic human health risk assessment of heavy metal(loid)s in river sediments affected by mining activities in Ecuador," *Environ Geochem Health*, p. 16, 2021, doi: 10.1007/s10653-021-00935-w.
- [8] K. Escobar-Segovia *et al.*, "Heavy metals in rivers affected by mining activities in Ecuador: Pollution and human health implications," *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, vol. 250, pp. 61–72, 2021, doi: 10.2495/WRM210061.
- [9] FAO, "Evaluación de los Recursos Forestales Mundiales 2005. Estudio Temático sobre Manglares Ecuador," Roma, 2005.
- [10] G. Navarrete-Forero, Lady Morales Baren, L. Domínguez-Granda, J. Pontón Cevallos, and J. R. Marín Jarrín, "Heavy metals contamination in the gulf of guayaquil: Even limited data reflects environmental impacts from anthropogenic activity," *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, vol. 35, no. 3, pp. 731–755, 2019, doi: 10.20937/RICA.2019.35.03.18.
- [11] D. Paz-Barzola, "Geoquímica de metales pesados en golfo de guayaquil implicancias ambientales," Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, 2021. Accessed: May 03, 2023. [Online]. Available: <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/55523>
- [12] L. Hakanson, "An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach," *Water Res*, vol. 14, no. 8, pp. 975–1001, 1980, doi: 10.1016/0043-1354(80)90143-8.
- [13] MAE-TULSMA, "Texto Unificado de Legislación Secundaria Medio Ambiental. Ministerio de Ambiente de Ecuador,," Quito, 2015.

- [14] D. L. Tomlinson, J. G. Wilson, C. R. Harris, and D. W. Jeffrey, "Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index," *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, vol. 33, no. 1–4, pp. 566–575, 1980, doi: 10.1007/BF02414780.
- [15] P. Liu *et al.*, "Ecological risk assessment and contamination history of heavy metals in the sediments of chagan lake, northeast china," *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 7, pp. 1–16, 2021, doi: 10.3390/w13070894.
- [16] J. B. Kowalska, R. Mazurek, M. Gąsiorek, and T. Zaleski, "Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review," *Environ Geochem Health*, vol. 40, no. 6, pp. 2395–2420, Dec. 2018, doi: 10.1007/s10653-018-0106-z.
- [17] T. O. Kolawole, A. S. Olatunji, M. T. Jimoh, and O. T. Fajemila, "Heavy Metal Contamination and Ecological Risk Assessment in Soils and Sediments of an Industrial Area in Southwestern Nigeria," *J Health Pollut*, vol. 8, no. 19, p. 180906, Sep. 2018, doi: 10.5696/2156-9614-8.19.180906.
- [18] C. Y. Lin *et al.*, "Distance impacts toxic metals pollution in mining affected river sediments," *Environ Res*, vol. 214, p. 113757, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.113757.
- [19] D. Paz-Barzola, "Geoquímica de metales pesados en Golfo de Guayaquil; implicancias ambientales," *Feria Idear*, 2021. http://idear.espol.edu.ec/sites/default/files/posters/edicion_x/PAZ-DANIELA-GEOLOGIA.pdf (accessed May 03, 2023).
- [20] Y. Yan *et al.*, "Background determination, pollution assessment and source analysis of heavy metals in estuarine sediments from Quanzhou Bay, southeast China," *Catena (Amst)*, vol. 187, p. 104322, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.catena.2019.104322.
- [21] B. Keshavarzi *et al.*, "Heavy metal contamination and health risk assessment in three commercial fish species in the Persian Gulf," *Mar Pollut Bull*, vol. 129, no. 1, pp. 245–252, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.02.032.
- [22] H. E. Nour and A. S. El-Sorogy, "Heavy metals contamination in seawater, sediments and seashells of the Gulf of Suez, Egypt," *Environ Earth Sci*, vol. 79, no. 11, p. 274, Jun. 2020, doi: 10.1007/s12665-020-08999-0.
- [23] C. Macleod and C. Coughanowr, "Heavy metal pollution in the Derwent estuary: History, science and management," *Reg Stud Mar Sci*, vol. 32, p. 100866, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.rsma.2019.100866.
- [24] M. B. Hossain, T. B. Shanta, A. S. S. Ahmed, Md. K. Hossain, and S. A. Semme, "Baseline study of heavy metal contamination in the Sangu River estuary, Chattogram, Bangladesh," *Mar Pollut Bull*, vol. 140, pp. 255–261, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.01.058.
- [25] C. Liu, J. Cui, G. Jiang, X. Chen, L. Wang, and C. Fang, "Soil Heavy Metal Pollution Assessment Near the Largest Landfill of China," *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, vol. 22, no. 4, pp. 390–403, May 2013, doi: 10.1080/15320383.2013.733447.