









Heavy metal(loid)s pollution indices and strategies for contaminants mitigation in crops near La Independencia community in Ponce Enriquez, southern Ecuador

Bryan Salgado-Almeida, Engineer¹, Johanna Zambrano-Anchundia, Engineer¹, Karla Filian-Haz, Engineer¹, Victoria Rosado-Zambrano, Student¹, and Diego Capa-Sarango, Engineer¹
¹Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Ecuador, bryjosal@espol.edu.ec, jolizamb@espol.edu.ec, kfilian@espol.edu.ec, vrosado@espol.edu.ec, dcapa@espol.edu.ec

Abstract– Contamination by heavy metal(loid)s is one of the most evident problems in the areas of mining influence. In Ecuador, this problem has persisted for several years in artisanal and small-scale mining (ASM) districts such as Ponce Enriquez. To evaluate the contamination and propose contaminant mitigation strategies, this study was developed located in the orchards of the Association of mineral collectors 'Unión y Progreso' close to the La Independencia community. For this purpose, water, soil, and plant samples from the crop area and its surroundings were analyzed. The heavy metal(loid) contamination indices calculated were the metal index (IM) for water, pollution load index (ICC) with soil data, and bioaccumulation index (IBC) in vegetables. The results showed that the irrigation water was not contaminated, being identified as very pure according to the IM in 100% of the samples. In the soil, it was determined that the highest contaminant load of As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn was in the extreme northeast of the study area. In addition, according to the ICC, light contamination was indicated in 50% of the samples and moderate contamination in the rest, with As and Cd being the elements with the greatest contribution to the degree of soil contamination. According to the IBC, the sample of chives and turnips were identified as Cd accumulators, with values of 1.02 and 1.53 respectively. With these results, it was determined that the soil presented the greatest problem for the contamination of the area and even for food safety. From this, strategies for the mitigation of contaminants were proposed that included the application of alternative methods such as hydroponics for the cultivation of vegetables, and methods for soil remediation were recommended. This information could serve as an input in the management and reduction of pollution, as well as in the protection of the health of the inhabitants.

Keywords– heavy metal(loid)s, orchards, toxicity, pollution level, pollutant mitigation.

Índices de contaminación por metal(oid)es pesados y estrategias para la mitigación de contaminantes en cultivos cercanos a la comunidad La Independencia en Ponce Enríquez, sur de Ecuador

Bryan Salgado-Almeida, Engineer¹, Johanna Zambrano-Anchundia, Engineer¹, Karla Filian-Haz, Engineer¹, Victoria Rosado-Zambrano, Student¹, and Diego Capa-Sarango, Engineer¹
¹Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Ecuador, bryjosal@espol.edu.ec, jolizamb@espol.edu.ec, kfilian@espol.edu.ec, vrosado@espol.edu.ec, dcapa@espol.edu.ec

Resumen– La contaminación por metal(oid)es pesados es uno de los problemas más evidentes en las zonas de influencia minera. En Ecuador, esta problemática ha persistido durante varios años en los distritos de minería artesanal y de pequeña escala (MAPE) como Ponce Enríquez. Con el objetivo de evaluar la contaminación y proponer estrategias de mitigación de los contaminantes, se desarrolló este estudio situado en los huertos de la Asociación de recolectoras de mineral ‘Unión y Progreso’ cercanos a la comunidad La Independencia. Para este propósito, se analizaron muestras de agua, suelo y vegetales del área de los cultivos y sus alrededores. Los índices de contaminación de metal(oid)es pesados calculados fueron: índice de metales (IM) para el agua, índice de carga de contaminación (ICC) con los datos del suelo, e índice de bioacumulación (IBC) en los vegetales. Los resultados mostraron que el agua de riego no se encontraba contaminada, identificándose como muy pura de acuerdo con el IM en el 100% de las muestras. En el suelo, se determinó que la mayor carga contaminante de As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn se ubicó en el extremo noreste del área de estudio. Además, se indicó según el ICC una contaminación ligera en el 50% de las muestras y una contaminación moderada en las restantes, siendo el As y el Cd los elementos de mayor contribución al grado de contaminación del suelo. De acuerdo con el IBC, se identificó a la muestra de cebollín y nabo como acumuladores de Cd, con valores de 1.02 y 1.53 respectivamente. Con estos resultados, se determinó que el suelo presentó el mayor problema para la contaminación del área e incluso para la seguridad alimentaria. A partir de esto, se propusieron estrategias para la mitigación de contaminantes que incluyó la aplicación de métodos alternativos como la hidroponía para el cultivo de vegetales y se recomendaron métodos para la remediación del suelo. Esta información podría servir como insumo en la gestión y reducción de la contaminación, así como en la protección de la salud de los habitantes.

Keywords– metal(oid)es pesados, huertos, toxicidad, nivel de contaminación, mitigación de contaminantes.

I. INTRODUCCIÓN

Con el rápido crecimiento de la industria y el desarrollo económico, la contaminación por metal(oid)es pesados continúa siendo uno de los principales temas de preocupación.

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

Debido a su capacidad de bioacumulación, su persistencia en el medio y su toxicidad [1], [2], estos contaminantes son considerados nocivos para el medio ambiente y la salud de las personas. Su presencia en el medio (suelos, fuentes hídricas y aire) ocurre de manera natural [3], [4]; sin embargo, las actividades humanas han contribuido al incremento de sus concentraciones [5]. Históricamente, la minería ilegal ha sido una de las actividades antropogénicas más contaminantes, principalmente en los países en vías de desarrollo; donde la regulación ambiental es deficiente [6]–[9].

Las actividades mineras no reguladas generan serios problemas ambientales debido a la cantidad de contaminantes que originan. Estos elementos son introducidos al ecosistema, causando degradación no solo de la zona de influencia sino de áreas aledañas, terminando por cubrir zonas muy extensas [10], [11]. Esta premisa es especialmente alarmante en Ecuador, donde la minería ilegal y descontrolada ha causado graves daños ambientales, por la descarga de elementos potencialmente tóxicos a los compartimientos ambientales [12], [13].

El cantón Camilo Ponce Enríquez es considerada una de las zonas mineras artesanal y de pequeña escala más importantes del Ecuador [14]. Tradicionalmente en este distrito las plantas de tratamiento se encuentran ubicadas en el borde o cercanía de los ríos [13]. Este hecho, ha generado que las concentraciones de metal(oid)es pesados en ríos, sedimentos y suelos hayan persistido e incrementado a través del tiempo.

De esta manera, varios estudios desarrollados en la zona sur del Ecuador revelan concentraciones elevadas de metal(oid)es pesados como Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobre (Cu) y Plomo (Pb) en aguas de arroyos y sedimento del sector de Ponce Enríquez. Siendo así que, Escobar et al. (2021) indicaron que el 57% de las muestras de sedimentos tomadas en su estudio presentaron una contaminación severa a extrema, debido a los altos contenidos de As y Cd [9]. Sierra et al. (2017) revelaron valores de hasta 9890 mg/kg de As en muestras de sedimentos [15]. Carling et al. (2013) y Appleton et al. (2001) reportaron valores de As de hasta 0.47 mg/l en aguas superficiales y 46.05 mg/kg en sedimentos [12], [16]. Similarmente, Tarras-Wahlberg et al. (2000) detectaron

valores de As de 7700 mg/kg en sedimentos y 0.264 mg/l en muestras de agua [17]. Por su parte, Campoverde et al. (2018) revelaron una vulnerabilidad de contaminación de los acuíferos baja a moderada en las zonas donde predominan las actividades mineras de Ponce Enríquez [18].

Una de las consecuencias provocadas por la contaminación del suelo y el agua ha sido la absorción de estos contaminantes por los productos agrícolas, llegando a presentar altas concentraciones de metal(oid)es pesados en sus tejidos [19]. Particularmente, los cultivos de hortalizas son muy sensibles a la contaminación del suelo con metal(oid)es pesados, por lo que se ha reportado que este tipo de verdura cuenta con más probabilidades de absorber, transportar y acumular metales pesados en sus partes comestibles [20].

En ese contexto, los índices de contaminación empleados en la valoración y categorización de la contaminación son herramientas útiles para la generación de estrategias y la toma de decisiones en la mitigación de los contaminantes [21]. Índices como el índice de metales en agua [22], el índice de carga de contaminación en suelos y sedimentos [23], [24], y el índice de bioacumulación en alimentos [25], son ampliamente utilizados en la evaluación de la contaminación.

El presente estudio tiene como objetivo: (a) evaluar la contaminación en muestras de suelo, agua y vegetales tomadas en los huertos cercanos a la comunidad La Independencia del cantón Camilo Ponce Enríquez, cuyos datos forman parte de la información recolectada por los proyectos comunitarios y de investigación ejecutados por la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra (FICT) de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL); y (b) proponer estrategias para la mitigación de contaminantes en el área de estudio. Esta información podría ayudar a los tomadores de decisiones en la gestión y reducción de la contaminación, así como en la protección de la salud de los habitantes.

I. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Área de estudio

El área de estudio se encuentra en el cantón Cantón Camilo Ponce Enríquez de la provincia del Azuay, al sur del Ecuador (Fig. 1). Este sitio es uno de los distritos de minería artesanal y de pequeña escala (MAPE) de oro tradicionales del país, cuya actividad se desarrolló desde la década de 1980 [16]. Geológicamente, está formado por rocas volcánicas, principalmente balsaltos y andesitas, así como por brechas y diabasa. Sus yacimientos presentan generalmente vetas hidrotermales de cuarzo asociadas al oro y sulfuros [12]. Los principales minerales de la zona son: pirita [FeS₂], calcopirita [CuFeS₂], arsenopirita [FeAsS], pirrotita [Fe_(1-x)S], epidota [Ca₂Fe³⁺Al₂O(OH)], galena [PbS], hematita [Fe₂O₃], magnetita [Fe²⁺Fe³⁺₂O₄], cuprita [Cu₂O], calcosina [Cu₂S], covelina [CuS] y malaquita [Cu₂CO₃(OH)₂] [26], [27]

Gran parte del área de este cantón se ha visto expuesta a la contaminación por metal(oid)es pesados y a la degradación ambiental de sus fuentes hídricas, suelos y sedimentos por las malas prácticas de empresas y actores mineros [9], [28], hecho

que ha puesto en riesgo la salud de las personas de las comunidades ubicadas en la zona de influencia minera [13], [29].

Este trabajo se centra en el análisis de muestras de agua, suelo y vegetales pertenecientes al área de cultivos manejado por la Asociación de recolectoras de mineral (jancheras) “Unión y Progreso”, que se localiza en los alrededores de la comunidad la Independencia.

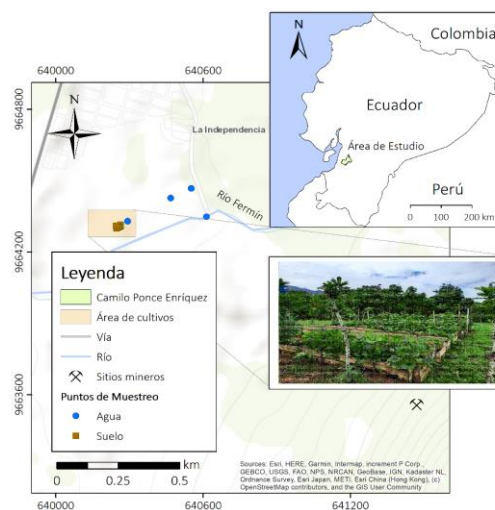


Fig. 1 Mapa de ubicación del área de estudio y sitios de muestreo.

B. Recolección de muestras y métodos analíticos

En este estudio, se consideraron muestras de vegetales (n = 9) y suelo (n = 8) recolectadas en junio de 2021, en los huertos de la Asociación “Unión y Progreso” del cantón Camilo Ponce Enríquez, cuyos datos se encuentran reportados por Romero-Crespo et al. (2023) [30]. Además, se incluyeron muestras de vegetales (n = 5) tomadas en noviembre de 2022 para su comparación. Estas muestras fueron recolectadas de una parcela rellena con tierra negra libre de contaminantes. En cuanto a las muestras de suelo, estas se volvieron a recolectar en agosto de 2022 en los mismos puntos señalados por Romero-Crespo et al. (2023) [30], para complementar su análisis. Las muestras de suelo se tomaron manualmente con una pala a una profundidad de 5 a 20 cm. Adicionalmente, se recolectaron muestras de agua superficial (n = 1) y subterránea (n = 3) en los huertos y alrededores en mayo de 2022. Las muestras de agua fueron recolectadas y almacenadas en botellas plásticas de polietileno de alta densidad (HDPE), y se preservaron hasta su análisis.

El análisis de las muestras incluyó la caracterización granulométrica para las muestras de suelo y el análisis de las concentraciones de metal(oid)es pesados para el agua, suelo y vegetales. El análisis granulométrico se llevó a cabo, con las muestras tomadas en 2022, a través de espectrometría de difracción láser en el laboratorio de preparación mecánica de la ESPOL, Ecuador. El índice de refracción (IR) empleado en este ensayo, tomando en cuenta el valor promedio para los suelos, fue de 1.50. Con relación al análisis de las

concentraciones de metal(oid)es pesados, se analizaron los elementos: Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Plomo (Pb) y Zinc (Zn) en las muestras de suelo y vegetales. En las muestras de agua se analizaron los mismos elementos, con excepción del Ni, y se incluyeron el Hierro (Fe) y Manganeseo (Mn). Para este trabajo, se consideraron los valores de las concentraciones de las muestras de suelo y vegetales presentados por Romero-Crespo et al. [30]. Para los vegetales tomados en 2022, las muestras fueron analizadas en un laboratorio externo, Ecuador. Las muestras de agua fueron analizadas en los laboratorios de la Universidad de Ghent, Bélgica.

Las muestras de vegetales recolectadas en 2022 (cebollín, hierbita, lechuga, nabo y acelga) fueron lavadas con agua destilada, cortadas, liofilizadas, trituradas y homogenizadas. Luego, se digirieron con ácido nítrico concentrado (HNO₃) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30%. Los extractos fueron diluidos con agua destilada nano-pura y filtrados a través de una membrana de 0,45 μm antes del análisis [31]. Las concentraciones de los elementos se determinaron por triplicado usando espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), Agilent 7700x. Los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) en mg/kg para los elementos fueron: As (LD: 0.005, LC: 0.010), Cd (LD: 0.002, LC: 0.005), Cr (LD: 0.008, LC: 0.025), Cu (LD: 0.008, LC: 0.025), Ni (LD: 0.008, LC: 0.025) y Zn (LD: 0.050, LC: 0.150).

El análisis de las concentraciones de Cr, Fe, Mn, Pb y Zn de las muestras de agua se llevaron a cabo mediante ICP-MS con un equipo Perkin Elmer®, modelo NexION 350D. Para el control de calidad, se utilizó el material de referencia certificado CertiPUR e ICP multi-element standard XVI (con una desviación del 5%). La determinación de la concentración de As y Cd se realizó a través de métodos estándar para el análisis de agua y aguas residuales Ed 23, SM3111/3113: metales por absorción atómica de llama, metales por espectrometría de absorción atómica electrotrémica [32].

C. Análisis Estadístico y Geoespacial

Se utilizó estadística descriptiva para observar la tendencia del conjunto de datos. Los patrones espaciales de las concentraciones de metal(oid)es pesados en el suelo se estimaron a través del análisis geoestadístico espacial. Se empleó la interpolación Kriging (Modelo Esférico) [33], para el cálculo de la distribución espacial de As, Cd, Cr, Cu y Ni, y el Inverso de la Distancia Ponderada IDW (Estándar circular) [34], en la predicción de la distribución de Pb y Zn. La información cartográfica se procesó utilizando Sistemas de Información Geográfica (SIG) a través del programa ArcMap 10.8.1.

D. Métodos de Evaluación de la Contaminación por Metal(oid)es Pesados

Evaluación de la contaminación del agua

Índice de Metales (IM)

Para el análisis de la calidad del agua se empleó el índice de metales (IM) [22], [35]. Este parámetro está basado en la

relación entre la concentración de metal(oid)es pesados de cada muestra (C_i) y la concentración máxima permisible (MAC) de acuerdo con los criterios de calidad ambiental de cada país. El valor de este índice dependerá del número de metal(oid)es pesados a ser evaluados (n). La unidad de las concentraciones empleada generalmente es el mg/l. El IM se calculó con la ecuación presentada en (1):

$$IM = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{(MAC)_i} \quad (1)$$

El número de contaminantes evaluados en las muestras de agua para este estudio fue de n = 8. Las MAC utilizadas en este trabajo se basan en los lineamientos ecuatorianos de calidad (LEC) para agua de riego agrícola presentes en [36].

Las categorías de clasificación de la calidad del agua que presenta este índice son las siguientes: muy pura (IM < 0.3), pura (0.3 ≤ IM < 1), levemente afectada (1 ≤ IM < 2), moderadamente afectada (2 ≤ IM < 4), fuertemente afectada (4 ≤ IM < 6); y gravemente afectado (I ≥ 6).

Evaluación de la contaminación del suelo

Índice de carga de contaminación (ICC)

El índice de carga de contaminación (ICC) se utilizó como medida de la contaminación general del suelo. Este método de evaluación integral depende del factor o índice de contaminación (FC) de cada metal(oid) [37], [38], cuya fórmula se muestra en (2); siendo C_i la concentración de cada metal(oid) pesado en la muestra de suelo y B_i el valor de fondo geoquímico correspondiente. La ecuación del ICC se describe en (3).

$$FC = \frac{C_i}{B_i} \quad (2)$$

$$ICC = \sqrt[n]{FC_1 \times FC_2 \times \dots \times FC_n} \quad (3)$$

El número de contaminantes a ser evaluados (n) en las muestras de suelo de este estudio es igual a 5. Los valores B_i (mg/kg) empleados en este trabajo (7.7 para As, 0.16 para Cd, 60 para Cu, 5.4 para Pb, y 64 para Zn) fueron obtenidos del estudio de PRODEMINCA (1998) [26]. La clasificación del nivel de contaminación según el ICC se presenta en la Tabla I.

TABLA I
CLASIFICACIÓN DEL ÍNDICE DE CARGA DE CONTAMINACIÓN

Criterio	Nivel de contaminación
ICC ≤ 1	No contaminado
1 < ICC ≤ 2	Ligeramente contaminado
2 < ICC ≤ 3	Moderadamente contaminado
ICC > 3	Fuertemente contaminado

Evaluación de la contaminación de los vegetales

Índice de Bioacumulación (IBC)

El índice de bioacumulación (IBC) de metal(oid)es pesados en vegetales permite medir la capacidad que tienen los vegetales para absorber y acumular los contaminantes en sus tejidos [25], [39]. Este factor se calculó de acuerdo con la fórmula presentada en (4):

$$IBC = \frac{C_{vegetal}}{C_{suelo}} \quad (4)$$

Donde C_{vegetal} es la concentración de metal(oid) pesado en las partes comestibles del vegetal (peso seco, mg/kg); y

C_{suelo} es la concentración total del contaminante en el suelo. El índice clasifica en dos categorías a los vegetales: acumuladores ($IBC > 1$) o excluidores ($IBC < 1$) de los elementos [40], [41].

Para el cálculo de este factor se utilizaron los valores medios de la concentración de los contaminantes en el suelo del área al que correspondía cada vegetal recolectado. Este procedimiento se realizó para determinar de manera tentativa la capacidad de acumulación de los elementos que pudiera tener cada vegetal.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización del medio

La caracterización del medio incluyó la descripción de los parámetros fisicoquímicos del agua y la caracterización física de las muestras de suelo.

Caracterización fisicoquímica del agua

Los parámetros fisicoquímicos medidos en las muestras fueron: temperatura (T), potencial de hidrógeno (pH), conductividad eléctrica (CE), sólidos disueltos totales (SDT) y oxígeno disuelto (OD). De acuerdo con la Tabla II, el 50% de las muestras cumplieron con todos los criterios de calidad para el agua de riego establecidos en la normativa medioambiental ecuatoriana [36]; estas muestras correspondieron a los puntos de agua superficial y subterránea W-03 y W-04, respectivamente. Por otro lado, la muestras W-01 y W-02 de agua de pozo no cumplieron con el requerimiento mínimo de OD (3 mg/l) recomendado para el riego de cultivos. Por tanto, estos últimos puntos no son aptos para su uso en los huertos aledaños. Esto, debido a que un bajo nivel de OD en el agua produce condiciones de hipoxia en el medio, lo cual es perjudicial para las plantas [42]. Algunos de los problemas ocasionados por esta deficiencia de oxígeno son el estrés, bajo crecimiento y rendimiento de los cultivos [43], [44].

TABLA II
PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS DE MUESTRAS DE AGUA

Cod.	Parámetros				
	T (°C)	pH	CE (us/cm)	SDT (mg/l)	OD (mg/l)
W-01	25.2	6.2	167.9	79.7	1.1
W-02	25.3	6.4	153.3	72.5	1.5
W-03	24.3	7.4	508.0	249.0	8.3
W-04	26.3	6.7	160.4	73.4	4.3
LECa	6.5 - 8.4	700.0	450.0	3.0	

^a Lineamiento Ecuatoriano de Calidad para agua de riego agrícola [43].

Caracterización física del suelo

La caracterización física del suelo consistió en el análisis granulométrico y la determinación de la distribución del tamaño de partículas en arenas, limos, y arcillas. Las curvas de distribución granulométrica de cada muestra se pueden visualizar en la Fig. 2. A partir de las curvas granulométricas se determinó el porcentaje promedio de arena (7%), limos (88%), y arcillas (5%). Con base en la clasificación establecida por el Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA) [45], se identificó el tipo de suelo del área de estudio como un suelo limoso.

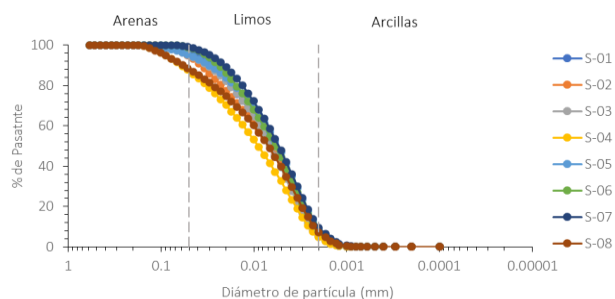


Fig. 2 Curva granulométrica de las muestras de suelo.

Este análisis permitió estudiar la relación entre el tamaño de grano y las concentraciones de metales pesados [46]. De acuerdo con algunas investigaciones [1], [47], los suelos y sedimentos con menores tamaños de grano están propensos a retener mayor concentración de elementos que aquellos con un mayor tamaño. Por tanto, los limos y las arcillas (partículas < 0.05 mm) tienden a absorber una mayor cantidad de metales pesados que los suelos arenosos (partículas > 0.05 mm) que cuentan con una baja capacidad de fijación de los metales pesados. Esto se atribuye a que, los granos más pequeños tienen un área de superficie más grande que retiene altas cantidades de elementos [48], [49].

Debido a que el suelo de este estudio corresponde a un suelo limoso (de grano fino), este cuenta con la capacidad de retener una alta cantidad de metal(oid)es pesados en su estructura, hecho que puede estar relacionado con las concentraciones encontradas en su análisis.

B. Contenido de metal(oid)es pesados

Para el análisis de las concentraciones de metal(oid)es pesados en las muestras de agua y suelo se utilizaron los lineamientos ecuatorianos de calidad (LEC) presentados en la normativa medio ambiental del país [36]. Para el caso del análisis de las concentraciones en los vegetales, se consideraron los límites máximos permisibles (LMP) establecidos por Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) [50].

Concentración de metal(oid)es en el agua

Se observó que el nivel de metal(oid)es no excedió los LEC empleados para evaluar la calidad del agua de uso agrícola en ninguna de las muestras, por lo que el agua analizada cumple con las concentraciones permitidas para el riego de cultivos. La Tabla III muestra el resumen estadístico de los niveles de metal(oid)es pesados en el agua. Las concentraciones medias (mg/l) se presentan en orden decreciente de la siguiente manera: Fe > Zn > As > Mn > Cu > Cd > Pb > Cr. Valores similares fueron reportados por Jiménez-Oyola et al. (2021)[13], en muestras de agua superficial cercanas al área de estudio para los elementos tomados en cuenta en este trabajo. A pesar de que el nivel de los metal(oid)es no superó la concentración de las muestras analizadas, el As se consideró uno de los elementos de mayor

preocupación por las características geoquímicas y las actividades mineras que liberan este elemento a las fuentes hídricas de la zona [12], [16].

TABLA III
RESUMEN ESTADÍSTICO DE LA CONCENTRACIÓN DE METAL(OID)ES PESADOS EN AGUA

Elem.	Concentración de metal(oid)es (mg/l)						Desv. Estándar
	LEC ^a	n	Min	Mediana	Media	Max	
As	0.1	3	0.00249	0.00748	0.00696	0.01090	0.00423
Cd	0.05	1	0.00088	0.00088	0.00088	0.00088	-
Cr	0.1	4	0.00004	0.00019	0.00021	0.00041	0.00017
Cu	0.2	4	0.00103	0.00229	0.00239	0.00394	0.00119
Fe	5	4	0.00683	0.01296	0.02280	0.05843	0.02395
Mn	0.2	4	0.00155	0.00799	0.00662	0.00896	0.00341
Pb	5	3	0.00002	0.00017	0.00028	0.00066	0.00034
Zn	2	4	0.00296	0.00404	0.00806	0.02120	0.00880

^a Lineamiento Ecuatoriano de Calidad para agua de riego agrícola [43].

Concentración de metal(oid)es en el suelo

Las muestras de suelo presentaron concentraciones que superaron el LEC para suelos de uso agrícola como se muestra en la Fig. 3. El total de las muestras analizadas excedió los niveles permitidos de As, Cr, Cu y Ni; el promedio de las concentraciones de estos elementos superó en 16, 1, 2, y 1 veces, respectivamente, el límite permitido por la normativa medio ambiental. Por tanto, el As se consideró el elemento de mayor preocupación en el suelo dentro del área de estudio. Este resultado concuerda con información de estudios previos realizados en la zona de Ponce Enríquez [12], [16], [26], [29], evidenciando que el problema de contaminación por metal(oid)es pesados ha persistido por mucho tiempo. Este hecho pone en riesgo la calidad del ecosistema, especialmente por los cultivos con capacidad de bioacumular contaminantes [51], y que consecuentemente pueden afectar a la salud de las personas.

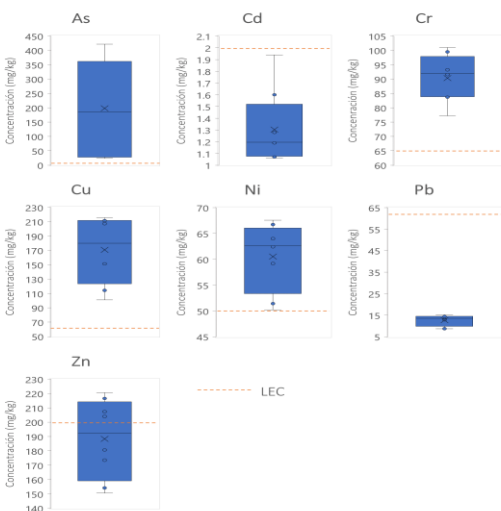


Fig. 3 Concentraciones de metal(oid)es pesados en suelo.

La distribución espacial de las concentraciones de los metal(oid)es pesados analizados en el suelo se presenta en la Fig. 4. Se logró observar que los patrones de distribución de los elementos As, Pb, y Zn son similares, presentando la

mayor carga de los metal(oid)es (mg/kg) en los extremos noreste y suroeste del área. De la misma manera, los patrones del Cr, Cu y Ni cuentan con similitudes en su forma de distribución, mostrando la mayor concentración de los elementos hacia el extremo noreste. Por otra parte, los niveles más altos de Cd se observaron hacia el extremo oeste del área de muestreo. La estimación de estas distribuciones puede ser de ayuda para la identificación de los lugares más apropiados donde cultivar, así como la determinación de las áreas en las cuales debe limitarse el crecimiento de cultivos susceptibles a la bioacumulación de contaminantes.

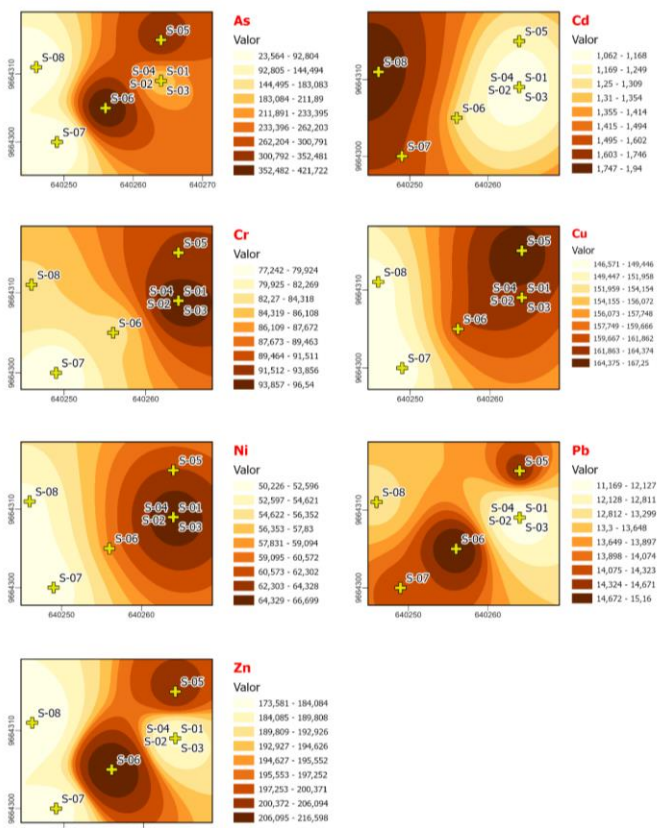


Fig. 4 Mapa de distribución espacial de los metal(oid)es pesados en el suelo (mg/kg).

Concentración de metal(oid)es en vegetales

Los valores de LMP empleados para los elementos As (0.1), Cd (0.05), Cr (2.3), Cu (40), Ni (10), y Zn (20), permitieron observar aquellos vegetales que exceden las concentraciones permitidas de metal(oid)es pesados. La Fig. 5 muestra la distribución de los niveles de contaminantes presentes en los vegetales reportados por Romero-Crespo et al. (2023) [30]. Los resultados indicaron que el 67%, 78%, 11% y el 89% de los vegetales superaron los LMP de As, Cd, Cr, y Zn correspondientemente. Este último elemento (Zn) fue el que presentó mayor magnitud en las concentraciones de cada uno de los vegetales. Las concentraciones de Cu y Ni estuvieron por debajo de los LMP para todas las muestras. Considerando la norma general para los contaminantes y

toxinas presentes en los alimentos y Piensos [50], el As y el Cd son los metal(oid)es de mayor preocupación en los vegetales de este estudio. Los niveles de As exceden el LMP hasta 132 veces en la muestra de lechuga y hasta 92 veces en el cebollín, mientras que la concentración de Cd supera el LMP por 36 y 22 veces en la muestra de nabo y cebollín, de manera respectiva.

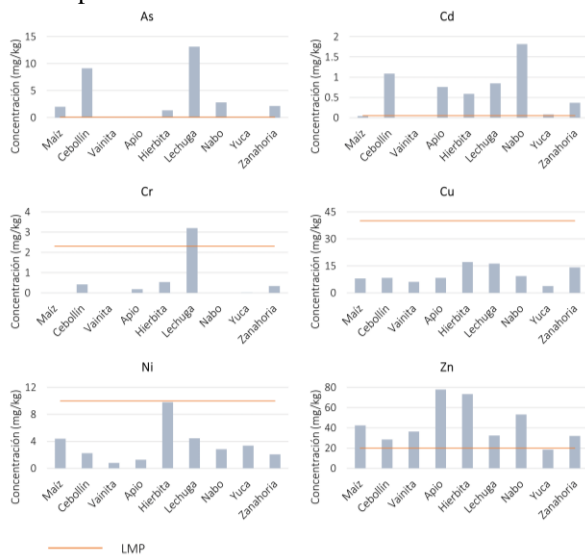


Fig. 5 Concentraciones de metal(oid)es pesados en vegetales reportados por [36].

Estudios similares han reportado la presencia de elementos potencialmente tóxicos como metal(oid)es pesados en suelo de huertos y alimentos cultivados cerca de áreas mineras [52], [53]. Los niveles elevados de estos elementos en los vegetales del estudio pueden estar relacionados a los niveles de contaminación del suelo y a la capacidad de absorción y bioacumulación de los cultivos [51].

Por otra parte, las muestras de vegetales recolectadas en 2022 por los autores correspondieron a muestras cultivadas en un suelo agrícola (tierra negra) libre de contaminantes. Los vegetales cultivados en este suelo fueron principalmente hortalizas de hoja y bulbo. Estos datos fueron utilizados para comparar la absorción de contaminantes de los vegetales en el suelo con tierra negra y los valores absorbidos con el suelo natural del terreno. De acuerdo con la Tabla IV, los niveles de metal(oid)es pesados en los vegetales estuvieron por debajo de los LMP, a diferencia los altos niveles hallados en los vegetales cultivados en el suelo natural del terreno. Por lo que, se determina que el problema principal de contaminación reside en el suelo natural del terreno.

TABLA IV
CONCENTRACIÓN DE METAL(OID)ES PESADOS EN VEGETALES CULTIVADOS EN SUELO LIBRE DE CONTAMINANTES

Vegetal	Concentración de metal(oid)es (mg/kg)					
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
Cebollín	BLD ^a	BLD ^a	BLD ^a	0.120	< LC ^b	1.030
Hierbita	BLD ^a	BLD	0.070	0.750	0.080	2.340
Lechuga	BLD ^a	< LC ^b	BLD ^a	0.100	BLD ^a	0.720
Nabo	BLD ^a	BLD ^a	BLD ^a	0.100	BLD ^a	0.510
Acelga	0.030	0.010	0.050	0.560	0.040	1.560

^aBajo el límite de detección; ^bMenor al límite de cuantificación.

C. Índices de contaminación

Valoración de la contaminación en el agua

Se determinó el nivel de contaminación del agua respecto a los criterios de calidad para su uso en el riego a través del índice de metales, obteniendo las valoraciones presentadas en la Tabla V. Como resultado, el 100% de las muestras se clasificaron como agua muy pura para la irrigación de cultivos. Pese a que no existen estudios relacionados al análisis de la calidad de agua de riego del sector de Ponce Enríquez, el resultado se puede contrastar con los valores reportados por Jiménez-Oyola et al. (2021) [13], en su evaluación de riesgo para la salud efectuado en muestras de agua del río Fermín cercanas a la comunidad la Independencia; donde se muestra que no existe riesgo para la población en esos puntos. Sin embargo, se advierte una posible afectación por el consumo de niveles bajos de As en el agua potable (< 0.01 mg/l), tomando en cuenta investigaciones relacionadas de otros autores [54], [55]. De manera contraria, en otras zonas de Ponce Enríquez como en el río Siete se ha evidenciado un alto nivel de contaminación con puntos de agua leve a gravemente afectados por la presencia de metal(oid)es pesados [9].

TABLA V
ÍNDICE DE METALES DE LAS MUESTRAS DE AGUA

Parámetros	Muestras				
	W-01	W-02	W-03	W-04	
C_i (LEC) _i	As	0.024900	-	0.109000	0.074800
	Cd	-	-	0.017600	-
	Cr	0.003013	0.000415	0.004053	0.000844
	Cu	0.011275	0.005152	0.011581	0.019699
	Fe	0.011686	0.002333	0.002852	0.001365
	Mn	0.044804	0.007752	0.040177	0.039753
	Pb	-	0.000034	0.000133	0.000004
	Zn	0.010601	0.002390	0.001651	0.001478
IM	0.106279	0.018075	0.187047	0.137943	
Clasificación	Muy pura	Muy pura	Muy pura	Muy pura	

En el presente estudio, a pesar de que el agua no suponga un peligro y en consecuencia un riesgo de contaminación por metal(oid)es pesados a los cultivos, es importante interpretar los resultados con cuidado debido a que es necesario un estudio más profundo para obtener resultados más robustos alrededor del tema. Finalmente, es fundamental abordar en futuras investigaciones una evaluación de riesgo para la salud con el agua subterránea del sector y analizar los mecanismos de distribución y transporte de los contaminantes.

Valoración de la contaminación en el suelo

La valoración del nivel de contaminación del suelo se efectuó a través del índice de carga de contaminación (ICC). Los resultados del ICC se presentan en la Tabla VI. Con base en la categorización de este índice, se obtuvo que la mitad de las muestras de suelo presentaron una contaminación ligera con valores de $1 < ICC < 2$, mientras que la otra mitad mostró una contaminación moderada con un rango de $2 < ICC < 3$. El As y Cd fueron los elementos que mayor contribución tuvieron al índice. Este hecho, puede estar relacionado a la geoquímica propia del sector. Estudios similares han reportado

índices de carga de contaminación que describen suelos con una moderada a fuerte contaminación en zonas cercanas a áreas mineras [56]–[59]. Un ejemplo de esto se evidencia en la parte norte de Bangladesh, donde los suelos agrícolas se han visto afectados por las minas de carbón cercanas, alcanzando valores de ICC > 4 [57]; incluso en algunos puntos distantes de la zona minera. De la misma manera, los resultados de este trabajo concuerdan con los reportados en la provincia de Jilin, China donde el Cd es uno de los elementos que presentan un factor individual de contaminación muy alto en los suelos agrícolas del área [60]. Resultados similares se obtuvieron en un estudio realizado en los sedimentos de los ríos Fermín, Villa, Guanache y Siete en el cantón Ponce Enríquez por Jiménez-Oyola et al. (2021) [29].

Las elevadas concentraciones de estos contaminantes en el suelo del presente estudio han ocasionado una afectación a las especies cultivadas en este suelo. La contaminación y los altos niveles de algunos elementos presentes en el suelo del área puede estar asociada a un conjunto de factores como la mineralogía y geoquímica propia del sector, la contribución de la contaminación antropogénica proveniente de las actividades mineras y agrícolas del sector, y la retención de contaminantes en las partículas finas del suelo por el contacto con otros medios contaminados como el agua y el aire. Por tanto, es importante la identificación de la(s) fuente(s) que aportan a la contaminación dentro del área, así como el estudio de los mecanismos de movilidad, transporte y dispersión de los contaminantes y su biodisponibilidad en el medio, para la generación de estrategias en la mitigación de los contaminantes.

TABLA VI

ÍNDICE DE CARGA DE CONTAMINACIÓN (ICC) DE LAS MUESTRAS DE SUELO

Cod.	Índice de Contaminación (FC)					ICC	Nivel de contaminación
	As	Cd	Cu	Pb	Zn		
S-01	4.9	6.6	2.5	1.6	2.4	1.78	Ligero
S-02	5.0	6.7	2.5	1.6	2.4	1.79	Ligero
S-03	48.0	6.8	3.6	2.4	3.4	2.30	Moderada
S-04	44.1	7.5	3.5	2.7	3.2	2.28	Moderada
S-05	43.3	7.4	3.5	2.7	3.2	2.27	Moderada
S-06	54.8	8.0	3.5	2.8	3.4	2.35	Moderada
S-07	3.1	10.0	1.7	2.6	2.8	1.82	Ligero
S-08	3.1	12.1	1.9	2.4	2.7	1.86	Ligero

Bioacumulación de contaminantes en vegetales

Los valores de IBC de metal(oid)es en los vegetales se presentan en la Fig. 6. Los resultados indicaron que el metal con una mayor facilidad de transferencia del suelo a los vegetales fue el Cd. Los valores promedios de IBC de los siguientes metales se muestran en orden decreciente: Cd > Zn > As > Cu > Ni > Cr. Los vegetales con un mayor índice de bioacumulación (IBC > 1) fueron el nabo y el cebollín, clasificándose como acumuladores de Cd. Los demás vegetales se describieron como excluidores por presentar IBC < 1. A pesar de esto, se consideraron dentro de los vegetales de mayor preocupación por su acumulación de metal(oid)es, además del nabo y el cebollín, a la lechuga y al apio con valores de IBC de Cd de 0.8 y 0.7 respectivamente. Estudios

de otros autores han reportado que el Cd es un metal que posee una alta capacidad de transferencia del suelo a los vegetales [61], por lo cual es un elemento fácilmente absorbible y bioacumulable por algunas variedades de plantas. Estudios como el de Gupta et al. (2022) [62], mencionan que vegetales como el cilantro y la cebolla presentan factores de bioconcentración de 1.42 y 1.32, respectivamente. Esto, debido que las verduras de hoja y las hortalizas tienen mayor probabilidad de bioacumular metal(oid)es pesados [20]. Finalmente, estudios han demostrado que metales pesados como Cu, Cd, Pb, y Zn presentes en suelos pueden ser absorbidos por los vegetales cultivados en áreas próximas a instalaciones de procesamiento mineral abandonadas, entrando a la cadena alimenticia y exponiendo a las personas a un riesgo potencial para su salud sistémico y carcinogénico [24].

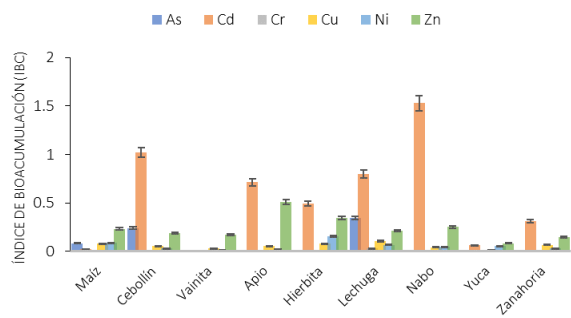


Fig. 6 Índice de Bioacumulación en vegetales

D. Estrategias para la mitigación de los contaminantes

Después de realizar la determinación del nivel de contaminación por metal(oid)es pesados presente en el agua, suelo y vegetales, es posible sugerir acciones para la mitigación de contaminantes en el sitio. Debido a que el problema principal de contaminación se ha identificado en el suelo, las estrategias deben estar fundamentalmente enfocadas en su descontaminación. De esta manera, algunas de las estrategias sugeridas para la mitigación de contaminantes incluyen: (1) la identificación y detención de las fuentes de contaminación, (2) el cultivo de vegetales con baja capacidad de acumulación de metal(oid)es, (3) el cambio de sistema del cultivo y (4) la remediación del suelo.

La identificación y detención de las fuentes de contaminación se considera el primer paso para combatir la contaminación por metal(oid)es pesados. Esto requiere un seguimiento y monitoreo estricto. En esta fase, es importante conocer si la contaminación es antropogénica o natural. En el caso de que se determine una contaminación por origen antropogénico es necesario la intervención de las autoridades y la aplicación efectiva de la ley de protección medioambiental [63]. De tener una contaminación natural del medio, es recomendable limitar su acceso y exposición a las personas.

Por otro lado, se recomienda el cultivo de vegetales que sean excluidores de los metal(oid)es pesados en las zonas contaminadas. Para el caso de estudio, vegetales como el maíz, la yuca y la vainita son más recomendables sembrar. Además,

se sugiere identificar las áreas con menor carga contaminante para el crecimiento de los cultivos. No es recomendable hacer uso de espacios del suelo con excesiva carga de contaminación, así como se debe evitar el uso de fertilizantes que contribuyan a la contaminación.

Otra opción ante la contaminación elevada del suelo es el cambio del sistema del cultivo comúnmente utilizado (cultivos en suelo) a un método que no requiera la utilización del suelo como lo es la hidroponía. Esta técnica permite el cultivo de plantas proporcionándole nutrientes minerales sin la necesidad de requerir un medio con suelo [64], [65].

Finalmente, algunas de los métodos recomendados para la remediación del suelo se presentan en la Tabla VII. De los métodos sugeridos, se aplicó una prueba a pequeña escala de la remoción y cambio de suelo en un área de 16 m² de superficie y 0.8 m de profundidad, logrando consecuentemente la descontaminación de algunos vegetales (cebollín, hierbita, lechuga, nabo). A pesar de la efectividad del método, algunas de sus desventajas son el alto costo y el riesgo de esparcimiento de partículas de suelo contaminadas durante su remoción y transporte.

TABLA VII
MÉTODOS SUGERIDOS PARA LA REMEDIACIÓN DEL SUELO

Método	Descripción	Tiempo promedio requerido
Remoción y cambio de suelo	Consiste en la excavación y remoción del suelo contaminado para ser reemplazado con un suelo libre de contaminantes [66].	3 - 6 meses
Fitorremediación	Corresponde al uso de plantas para extraer, inmovilizar o volatilizar elementos tóxicos [67], [68].	18 - 60 meses
Biorremediación con bacterias	Método basado en el uso de bacterias que utilizan el contaminante como alimento degradando o eliminando la contaminación del suelo [67], [69].	18 - 60 meses

IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Esta investigación permitió evaluar la contaminación del agua, suelo y vegetales provenientes del huerto manejado por la Asociación de recolectoras de mineral (jancheras) “Unión y Progreso”, en los alrededores de la comunidad La Independencia, Ponce Enríquez. Los resultados revelaron que las concentraciones de metal(oid)es pesados no excedieron los lineamientos de calidad establecidos por la normativa ambiental ecuatoriana para agua de riego agrícola en ninguna muestra y el índice de metales (IM) describió a los puntos como agua muy pura. De manera contraria, en el suelo se halló que los niveles de As, Cr, Cu y Ni superaron los criterios de calidad para suelos de uso agrícola en el 100% de las muestras analizadas. En cuanto a la distribución de los contaminantes, esta presentó una tendencia de mayor carga de los elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn hacia el extremo noreste del área de estudio. Además, con la caracterización granulométrica se identificó al suelo como limoso, lo que permitió determinar la existencia de un potencial de retención de metal(oid)es pesados en este. Respecto al índice de carga de contaminación

(ICC) del suelo, se indicó una contaminación ligera en el 50% de las muestras y una contaminación moderada en la otra mitad. Con relación a los vegetales, las concentraciones de As, Cd y Zn fueron superiores a los niveles máximos permisibles establecidos por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación Agricultura (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS). Las concentraciones de los elementos variaron en función de las especies de vegetal. El cebollín, el nabo, la lechuga y el apio fueron los cultivos de mayor preocupación, con índices de bioacumulación (IBC) de 1.02, 1.53, 0.80, y 0.70, respectivamente. El cebollín y el nabo se describieron como vegetales acumuladores de Cd. Con base en los resultados, se determinó al As y Cd como los elementos de mayor preocupación y se propusieron estrategias de mitigación de los contaminantes en el área de estudio. Estas recomendaciones incluyeron la identificación de las fuentes de contaminación, el cultivo de vegetales excluidores de metal(oid)es pesados en zonas de menor carga contaminante, la aplicación de métodos alternativos como la hidroponía para el cultivo de los vegetales y la remediación de los suelos con métodos como la remoción y cambio del suelo, la fitorremediación o la biorremediación con bacterias. Además, se sugirió evitar el uso de áreas del suelo con altos niveles de contaminación, así como evitar el uso de fertilizantes que puedan aportar elementos tóxicos al suelo. Esto para minimizar el riesgo a la salud de la población. Finalmente, se recomienda mantener un monitoreo constante de la calidad del agua, suelo y vegetales, así como, llevar a cabo estudios más profundos para evaluar la biodisponibilidad de los metal(oid)es y los procesos de acumulación y transferencia de contaminantes en el área.

ACKNOWLEDGMENT

Los autores agradecen a la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra (FICT) de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), por el apoyo logístico de esta investigación. Además, agradecen a los autores de Romero-Crespo et al. (2023) [36], por el permiso para el uso de los datos.

REFERENCES

- [1] N. Saha, M. S. Rahman, M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, and W. Guo, “Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk,” *J Environ Manage*, vol. 185, pp. 70–78, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.10.023.
- [2] S. Jiménez-Oyola et al., “Human Health Risk Assessment for Exposure to Potentially Toxic Elements in Polluted Rivers in the Ecuadorian Amazon,” *Water (Basel)*, vol. 13, no. 5, p. 613, Feb. 2021, doi: 10.3390/w13050613.
- [3] E. Adaikpoh, G. Nwajei, and J. Ogala, “Heavy metals concentrations in coal and sediments from River Ekulu in Enugu, Coal City of Nigeria,” *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, vol. 9, no. 3, pp. 5–8, Nov. 2006, doi: 10.4314/jasem.v9i3.17343.
- [4] R. Reza and G. Singh, “Heavy metal contamination and its indexing approach for river water,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 7, no. 4, pp. 785–792, Sep. 2010, doi: 10.1007/BF03326187/METRICS.
- [5] V. M. Ngole-Jeme and P. Fantke, “Ecological and human health risks associated with abandoned gold mine tailings contaminated soil,” *PLoS*

- One, vol. 12, no. 2, p. e0172517, Feb. 2017, doi: 10.1371/JOURNAL.PONE.0172517.
- [6] G. Frækaland Vangsnes, "The meanings of mining: A perspective on the regulation of artisanal and small-scale gold mining in southern Ecuador," *Extr Ind Soc*, vol. 5, no. 2, pp. 317–326, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.exis.2018.01.003.
- [7] A. Tankari Dan-Badjo, O. Z. Ibrahim, Y. Guéro, J. L. Morel, C. Feidt, and G. Echevarria, "Impacts of artisanal gold mining on soil, water and plant contamination by trace elements at Komabangou, Western Niger," *J Geochem Explor*, vol. 205, p. 106328, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.GEXPLO.2019.06.010.
- [8] N. H. Tarras-Wahlber, A. Flachier, G. Fredriksson, S. Lane, B. Lundberg, and O. Sangfors, "Environmental Impact of Small-scale and Artisanal Gold Mining in Southern Ecuador," <https://doi.org/10.1579/0044-7447-29.8.484>, vol. 29, no. 8, pp. 484–491, Dec. 2000, doi: 10.1579/0044-7447-29.8.484.
- [9] 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.
- [10] A. García-Sánchez, P. Alonso-Rojo, and F. Santos-Francés, "Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (Western Spain)," *Science of The Total Environment*, vol. 408, no. 19, pp. 4194–4201, Sep. 2010, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2010.05.032.
- [11] F. Guzmán-Martínez, J. C. Arranz-González, M. J. García-Martínez, M. F. Ortega, V. Rodríguez-Gómez, and S. Jiménez-Oyola, "Comparative Assessment of Leaching Tests According to Lixiviation and Geochemical Behavior of Potentially Toxic Elements from Abandoned Mining Wastes," *Mine Water Environ*, no. 0123456789, Aug. 2021, doi: 10.1007/s10230-021-00800-3.
- [12] G. T. Carling et al., "Particulate and Dissolved Trace Element Concentrations in Three Southern Ecuador Rivers Impacted by Artisanal Gold Mining," *Water Air Soil Pollut*, vol. 224, no. 2, 2013, doi: 10.1007/s11270-012-1415-y.
- [13] S. Jiménez-Oyola et al., "Probabilistic multi-pathway human health risk assessment due to heavy metal(loid)s in a traditional gold mining area in Ecuador," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 224, no. August, p. 112629, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112629.
- [14] Fabián Sandoval, "La Pequeña Minería en el Ecuador," 2002. Accessed: Apr. 01, 2022. [Online]. Available: <https://pubs.iied.org/sites/default/files/pdfs/migrate/G00721.pdf>
- [15] C. Sierra, O. Ruíz-Barzola, M. Menéndez, J. R. Demey, and J. L. Vicente-Villardón, "Geochemical interactions study in surface river sediments at an artisanal mining area by means of Canonical (MANOVA)-Biplot," *J Geochem Explor*, vol. 175, pp. 72–81, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.gexplo.2017.01.002.
- [16] J. D. Appleton, T. M. Williams, H. Orbea, and M. Carrasco, "Fluvial contamination associated with artisanal gold mining in the Ponce Enriquez, Portovelo-Zaruma and Nambija areas, Ecuador," *Water Air Soil Pollut*, vol. 131, no. 1–4, pp. 19–39, 2001, doi: 10.1023/A:1011965430757.
- [17] N. H. Tarras-Wahlberg, A. Flachier, G. Fredriksson, S. Lane, B. Lundberg, and O. Sangfors, "Environmental impact of small-scale and artisanal gold mining in southern Ecuador," *Ambio*, vol. 29, no. 8, pp. 484–491, 2000, doi: 10.1579/0044-7447-29.8.484.
- [18] P. Campoverde-Muñoz et al., "Risk Assessment of Groundwater Contamination in the Gala, Tenguel, and Siete River Basins, Ponce Enriquez Mining Area—Ecuador," *Sustainability*, vol. 15, no. 1, p. 403, Dec. 2022, doi: 10.3390/su15010403.
- [19] M. M. Haque, N. M. Niloy, M. A. Khirul, M. F. Alam, and S. M. Tareq, "Appraisal of probabilistic human health risks of heavy metals in vegetables from industrial, non-industrial and arsenic contaminated areas of Bangladesh," *Heliyon*, vol. 7, no. 2, p. e06309, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.HELİYON.2021.E06309.
- [20] E. Atikpo, E. S. Okonofua, N. O. Uwadia, and A. Michael, "Health risks connected with ingestion of vegetables harvested from heavy metals contaminated farms in Western Nigeria," *Heliyon*, vol. 7, no. 8, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07716.
- [21] G. Qingjie, D. Jun, X. Yunchuan, W. Qingfei, and Y. Liqiang, "Calculating Pollution Indices by Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment and a Case Study in Parks of Beijing," *Journal of China University of Geosciences*, vol. 19, no. 3, pp. 230–241, Jun. 2008, doi: 10.1016/S1002-0705(08)60042-4.
- [22] B. Bakhara and N. Mahanta, "Heavy Metal Pollution and its Indexing Approach in Pre-monsoon Groundwater of Balangir and Puintala Blocks, Balangir District, Odisha, India," 2021. [Online]. Available: www.tnsroindia.org.in
- [23] 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," *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 40, no. 6. Springer Netherlands, pp. 2395–2420, Dec. 01, 2018. doi: 10.1007/s10653-018-0106-z.
- [24] A. Moldovan, A. I. Török, E. Kovacs, O. Cadar, I. C. Mirea, and V. Micle, "Metal Contents and Pollution Indices Assessment of Surface Water, Soil, and Sediment from the Arieş River Basin Mining Area, Romania," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 14, no. 13, Jul. 2022, doi: 10.3390/su14138024.
- [25] Z. Xu, M. Shi, X. Yu, and M. Liu, "Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment of Vegetable–Soil Systems of Facilities Irrigated with Wastewater in Northern China," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 19, no. 16, Aug. 2022, doi: 10.3390/ijerph19169835.
- [26] PRODEMINCA, *Monitoreo Ambiental de las Áreas Mineras en el Sur de Ecuador 1996 - 1998*, First. in R-Ec-E-9.46/3.1-9810-069. UCP Prodeminc, 1998.
- [27] J. L. Rivera-Parra, B. Beate, X. Diaz, and M. B. Ochoa, "Artisanal and Small Gold Mining and Petroleum Production as Potential Sources of Heavy Metal Contamination in Ecuador: A Call to Action," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 18, no. 6, p. 2794, Mar. 2021, doi: 10.3390/ijerph18062794.
- [28] MAE-PRAS, "Programa de Reparación Ambiental Y Social - Plan de Reparación Integral de la Zona de Estudio Tenguel - Camilo Ponce Enriquez," 2015. [Online]. Available: http://pras.ambiente.gob.ec/documents/228536/737569/PRI_Tenguel.pdf/585967c-d3aa-4380-b0c8-dfe9fde6ff2b
- [29] 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*, vol. 0123456789, Apr. 2021, doi: 10.1007/s10653-021-00935-w.
- [30] P. Romero-Crespo et al., "Trace elements in farmland soils and crops, and probabilistic health risk assessment in areas influenced by mining activity in Ecuador," *Environ Geochem Health*, Mar. 2023, doi: 10.1007/s10653-023-01514-x.
- [31] E. Chavez et al., "Concentration of cadmium in cacao beans and its relationship with soil cadmium in southern Ecuador," *Science of The Total Environment*, vol. 533, pp. 205–214, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.106.
- [32] American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 1999.
- [33] ESRI, "Kriging (Spatial Analyst)—ArcGIS Pro | Documentación." <https://pro.arcgis.com/es/pro-app/latest/tool-reference/spatial-analyst/kriging.htm> (accessed Feb. 03, 2023).
- [34] ESRI, "IDW (Spatial Analyst)—ArcGIS Pro | Documentación." <https://pro.arcgis.com/es/pro-app/latest/tool-reference/spatial-analyst/idw.htm> (accessed Feb. 03, 2023).
- [35] S. S. Withanachchi, G. Ghambashidze, I. Kunchulia, T. Urushadze, and A. Ploeger, "Water quality in surface water: A preliminary assessment of heavy metal contamination of the Mashavera river, Georgia," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 15, no. 4, Apr. 2018, doi: 10.3390/ijerph15040621.
- [36] TULSMA, "Texto Unificado de Legislación Secundaria Medio Ambiental," 2015. [Online]. Available: https://www.gob.ec/sites/default/files/regulations/2018-09/Documento_Registro-Oficial-No-387-04-noviembre-2015_0.pdf
- [37] S. Jorfi, R. Maleki, N. Jaafarzadeh, and M. Ahmadi, "Pollution load index for heavy metals in Mian-Ab plain soil, Khuzestan, Iran," *Data Brief*, vol. 15, pp. 584–590, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.dib.2017.10.017.
- [38] T. Ma et al., "Accumulation Characteristics and Pollution Evaluation of Soil Heavy Metals in Different Land Use Types: Study on the Whole

- Region of Tianjin,” *Int J Environ Res Public Health*, vol. 19, no. 16, p. 10013, Aug. 2022, doi: 10.3390/ijerph191610013.
- [39] V. K. Garg, P. Yadav, S. Mor, B. Singh, and V. Pulhani, “Heavy metals bioconcentration from soil to vegetables and assessment of health risk caused by their ingestion,” *Biol Trace Elem Res*, vol. 157, no. 3, pp. 256–265, Mar. 2014, doi: 10.1007/s12011-014-9892-z.
- [40] A. Holtra and D. Zamorska-Wojdyła, “The pollution indices of trace elements in soils and plants close to the copper and zinc smelting works in Poland’s Lower Silesia,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 14, pp. 16086–16099, May 2020, doi: 10.1007/s11356-020-08072-0.
- [41] J. O. Olowoyo, E. van Heerden, J. L. Fischer, and C. Baker, “Trace metals in soil and leaves of *Jacaranda mimosifolia* in Tshwane area, South Africa,” *Atmos Environ*, vol. 44, no. 14, pp. 1826–1830, May 2010, doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.01.048.
- [42] J. F. Maestre-Valero and V. Martínez-Alvarez, “Effects of drip irrigation systems on the recovery of dissolved oxygen from hypoxic water,” *Agric Water Manag*, vol. 97, no. 11, pp. 1806–1812, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.agwat.2010.06.018.
- [43] M. Chérif, Y. Tirilly, and R. R. Bélanger, “Effect of oxygen concentration on plant growth, lipidperoxidation, and receptivity of tomato roots to Pythium F under hydroponic conditions,” *Eur J Plant Pathol*, vol. 103, pp. 255–264, 1997, doi: 10.1023/a:1008691226213.
- [44] S. P. Bhattarai, D. J. Midmore, and L. Pendergast, “Yield, water-use efficiencies and root distribution of soybean, chickpea and pumpkin under different subsurface drip irrigation depths and oxygation treatments in vertisols,” *Irrig Sci*, vol. 26, no. 5, pp. 439–450, Jul. 2008, doi: 10.1007/s00271-008-0112-5.
- [45] USDA, “Soil Classification | Natural Resources Conservation Service.” <https://www.nrcs.usda.gov/resources/guides-and-instructions/soil-classification> (accessed Feb. 04, 2023).
- [46] S. A. El-Sayed, E. M. M. Moussa, and M. E. I. El-Sabagh, “Evaluation of heavy metal content in Qaroun Lake, El-Fayoum, Egypt. Part I: Bottom sediments,” *J Radiat Res Appl Sci*, vol. 8, no. 3, pp. 276–285, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jrras.2015.02.011.
- [47] Y. M. Chen, J. bo Gao, Y. Q. Yuan, J. Ma, and S. Yu, “Relationship between heavy metal contents and clay mineral properties in surface sediments: Implications for metal pollution assessment,” *Cont Shelf Res*, vol. 124, pp. 125–133, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.csr.2016.06.002.
- [48] X. S. Wang, Y. Qin, and Y. K. Chen, “Heavy metals in urban roadside soils, part 1: Effect of particle size fractions on heavy metals partitioning,” *Environmental Geology*, vol. 50, no. 7, pp. 1061–1066, Aug. 2006, doi: 10.1007/s00254-006-0278-1.
- [49] A. Usman, Y. Kuzyakov, and K. Stahr, “Effect of clay minerals on immobilization of heavy metals and microbial activity in a sewage sludge-contaminated soil,” *J Soils Sediments*, vol. 5, no. 4, pp. 245–252, Nov. 2005, doi: 10.1065/jss2005.05.141.
- [50] FAO/WHO, “Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Committee on Contaminants in Foods. CF/14 INF/1. Fourteenth Session,” *CODEX Alimentarius Commission*, no. March. pp. 1–90, 2021. [Online]. Available: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fmeetings%252FCX-735-14%252FINFO-DOC%252FCF14_INF01x.pdf
- [51] V. K. Gaurav, D. Kumar, and C. Sharma, “Assessment of Metal Accumulation in the Vegetables and Associated Health Risk in the Upper-Most Ganga-Yamuna Doab Region, India,” *Am J Plant Sci*, vol. 09, no. 12, pp. 2347–2358, 2018, doi: 10.4236/ajps.2018.912170.
- [52] A. Khan, S. Khan, M. A. Khan, Z. Qamar, and M. Waqas, “The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, no. 18, pp. 13772–13799, Sep. 2015, doi: 10.1007/s11356-015-4881-0.
- [53] E. Orellana Mendoza et al., “Heavy metals in soils and edible tissues of *Lepidium meyenii* (maca) and health risk assessment in areas influenced by mining activity in the Central region of Peru,” *Toxicol Rep*, vol. 8, pp. 1461–1470, 2021, doi: 10.1016/j.toxrep.2021.07.016.
- [54] C.-M. Liao et al., “Risk assessment of arsenic-induced internal cancer at long-term low dose exposure,” *J Hazard Mater*, vol. 165, no. 1–3, pp. 652–663, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.095.
- [55] T. Roh, C. F. Lynch, P. Weyer, K. Wang, K. M. Kelly, and G. Ludewig, “Low-level arsenic exposure from drinking water is associated with prostate cancer in Iowa,” *Environ Res*, vol. 159, pp. 338–343, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.envres.2017.08.026.
- [56] B. Pandey, M. Agrawal, and S. Singh, “Ecological risk assessment of soil contamination by trace elements around coal mining area,” *J Soils Sediments*, vol. 16, no. 1, pp. 159–168, Jan. 2016, doi: 10.1007/s11368-015-1173-8.
- [57] M. A. H. Bhuiyan, L. Parvez, M. A. Islam, S. B. Dampare, and S. Suzuki, “Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh,” *J Hazard Mater*, vol. 173, no. 1–3, pp. 384–392, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.085.
- [58] M. Nweke and S. Ukpai, “Use of Enrichment, Ecological Risk and Contamination Factors with Geoaccumulation Indexes to Evaluate Heavy Metal Contents in the Soils around Ameda Mining Area, South of Abakaliki, Nigeria,” *Journal of Geography, Environment and Earth Science International*, vol. 5, no. 4, pp. 1–13, Jan. 2016, doi: 10.9734/JGEEI/2016/24908.
- [59] M. Lei, Y. Zhang, S. Khan, P. F. Qin, and B. H. Liao, “Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area,” *Environ Monit Assess*, vol. 168, no. 1–4, pp. 215–222, Sep. 2010, doi: 10.1007/s10661-009-1105-4.
- [60] H. C. Cao, Z. Q. Luan, J. da Wang, and X. L. Zhang, “Potential ecological risk of cadmium, lead and arsenic in agricultural black soil in Jilin Province, China,” *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, vol. 23, no. 1, pp. 57–64, 2009, doi: 10.1007/s00477-007-0195-1.
- [61] C. Y. Chang, H. Y. Yu, J. J. Chen, F. B. Li, H. H. Zhang, and C. P. Liu, “Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China,” *Environ Monit Assess*, vol. 186, no. 3, pp. 1547–1560, 2014, doi: 10.1007/s10661-013-3472-0.
- [62] N. Gupta et al., “Investigation of Heavy Metal Accumulation in Vegetables and Health Risk to Humans From Their Consumption,” *Front Environ Sci*, vol. 10, Feb. 2022, doi: 10.3389/fenvs.2022.791052.
- [63] F.-J. Zhao, Y. Ma, Y.-G. Zhu, Z. Tang, and S. P. McGrath, “Soil Contamination in China: Current Status and Mitigation Strategies,” *Environ Sci Technol*, vol. 49, no. 2, pp. 750–759, Jan. 2015, doi: 10.1021/es5047099.
- [64] S. Sela Saldinger, V. Rodov, D. Kenigsbuch, and A. Bar-Tal, “Hydroponic Agriculture and Microbial Safety of Vegetables: Promises, Challenges, and Solutions,” *Horticulturae*, vol. 9, no. 1, p. 51, Jan. 2023, doi: 10.3390/horticulturae9010051.
- [65] S. Baruah and S. Paul, “Hydroponics, An Alternative Soil-Less Crop Cultivation Technique,” 2021.
- [66] M. Lambert, B. Leven, and R. Green, “New Methods of Cleaning Up Heavy Metal in Soils and Water: Innovative solutions to an environmental problem.” [Online]. Available: <http://www.clu->
- [67] L. Wang, J. Rinklebe, F. M. G. Tack, and D. Hou, “A review of green remediation strategies for heavy metal contaminated soil,” *Soil Use Manag*, vol. 37, no. 4, pp. 936–963, Oct. 2021, doi: 10.1111/sum.12717.
- [68] G. K. Rai et al., “Insights into decontamination of soils by phytoremediation: A detailed account on heavy metal toxicity and mitigation strategies,” *Physiol Plant*, vol. 173, no. 1, p. ppl.13433, May 2021, doi: 10.1111/ppl.13433.
- [69] S. González Henao and T. Ghneim-Herrera, “Heavy Metals in Soils and the Remediation Potential of Bacteria Associated With the Plant Microbiome,” *Front Environ Sci*, vol. 9, Apr. 2021, doi: 10.3389/fenvs.2021.604216.