

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**Determinación de la concentración de metales en
sedimentos de seis ríos de la provincia Pichincha**

Proyecto de Investigación

Michelle Johanna Pazmiño Romero

Ingeniería Ambiental

Trabajo de titulación presentado como requisito para la obtención del título
de Ingeniera Ambiental

Quito, 14 de mayo de 2018

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO
USFQ**

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

**Determinación de la concentración de metales en
sedimentos de seis ríos de la provincia Pichincha**

Michelle Johanna Pazmiño Romero

Calificación : _____

Nombre del profesor, Título académico : Valeria Ochoa-Herrera, PhD

Firma del profesor : _____

Nombre del profesor, Título académico : Laurence Maurice, PhD – IRD
Francia

Firma del profesor : _____

Quito, 14 de mayo de 2018

DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Michelle Johanna Pazmiño Romero

Código: 00118722

Cédula de Identidad: 1600460172

Lugar y fecha: Quito, 14 de mayo de 2018

TABLA DE CONTENIDO

Abstract	7
Resumen	8
1. Introducción	9
2. Materiales y Métodos	13
2.1. Área de estudio	13
2.2. Puntos de muestreo	14
2.3. Métodos analíticos	17
3. Resultados y Discusión	22
3.1. Fuentes de descarga de aguas industriales y urbanas en la subcuenca del río Guayllabamba.	24
3.2. Elementos mayores	24
3.3. Elementos traza	39
4. Conclusiones	49
Agradecimientos	50
Referencias Bibliográficas	50
Anexos	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Recuperación, reproducibilidad, precisión, límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) de las mediciones obtenidas por ICP-OES.

Tabla 2. Concentración de metales (media \pm desviación estándar) en sedimentos de seis ríos de Pichincha, y límites máximos permisibles establecidos en las Guías para la Protección y Manejo de la Calidad de Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá [6]. Las concentraciones están expresadas en $\mu\text{g g}^{-1}$ para los elementos traza y en % para los elementos mayores.

Tabla 3. Porcentaje de muestras que sobrepasan los niveles LEL y SEL de los elementos presentes en las Guías para la Protección y el Manejo de la Calidad de los Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá; y las posibles fuentes de dichos metales.

Tabla 4. Rangos de concentración de los metales encontrados en el presente estudio en comparación con otros estudios de investigación de la literatura. Las concentraciones están expresadas en $\mu\text{g g}^{-1}$ para los elementos traza y en % para los elementos mayores.

Tabla 5. Localización de los 18 puntos de muestreo en los ríos de Pichincha.

Tabla 6. Porcentajes de recuperación (%) del CRM 1646a digerido por el método microondas, para el análisis de elementos mayores y traza por ICP-OES.

Tabla 7. Información sobre las 38 industrias regularizadas de Pichincha que realizan descargas directas a los cauces de agua en la subcuenca del río Guayllabamba. Datos proveídos por la Secretaría del Ambiente en abril 2018.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Ubicación de la provincia Pichincha en Ecuador b) Dieciocho puntos de muestreo en los ríos de la provincia Pichincha. Los ríos en azul representan los seis ríos evaluados en este estudio.

Figura 2. Concentraciones de Al, Fe, Ca, Mg y Ti en % ilustrado en forma de barras, en los puntos de muestreo de los seis ríos analizados en Pichincha.

Figura 3. Ubicación de los puntos de muestreo y de las industrias regularizadas que tienen descargas directas a los cauces de agua en Pichincha. Información otorgada por la Secretaría del Ambiente en abril 2018.

Figura 4. Caudales medios mensuales en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ medidos en la estación del Río Blanco (2010-2013), Río Caoni (2011-2015) y Río San Pedro (2010-2014). Los meses enmarcados en rojo corresponden a la época de muestreo. Datos obtenidos del INAMHI en abril 2018.

Figura 5. Concentración de Al y Fe (en %) en los seis ríos evaluados en la provincia Pichincha en la subcuenca del río Blanco (A) y en la subcuenca del río Guayllabamba (B) en comparación con los niveles guías de la EPA 905-R96-008 (TEL) y Guías para la Protección y el Manejo de la Calidad de los Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá (LEL y SEL).

Figura 6. Concentración de Mn y Zn (en $\mu\text{g g}^{-1}$) en los seis ríos evaluados en la provincia Pichincha en la subcuenca del río Blanco (A) y en la subcuenca del río Guayllabamba (B) en comparación con las Guías para la Protección y el Manejo de la Calidad de los Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá (LEL y SEL).

Figura 7. Concentración de Cu y Cr (en $\mu\text{g g}^{-1}$) en los seis ríos evaluados en la provincia Pichincha en la subcuenca del río Blanco (A) y en la subcuenca del río Guayllabamba (B) en comparación con las Guías para la Protección y el Manejo de la Calidad de los Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá (LEL y SEL).

Figura 8. Concentración de Ni y Pb (en $\mu\text{g g}^{-1}$) en los seis ríos evaluados en la provincia Pichincha en la subcuenca del río Blanco (A) y en la subcuenca del río Guayllabamba (B) en comparación con las Guías para la Protección y el Manejo de la Calidad de los Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá (LEL y SEL).

Figura 9. Concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$ de Mn, Ba, V, Zn y Cu ilustrado en forma de barras, en los puntos de muestreo de los seis ríos analizados en Pichincha.

Figura 10. Concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cr, Ni, Pb y Mo ilustrado en forma de barras, en los puntos de muestreo de los seis ríos analizados en Pichincha.

Determinación de la concentración de metales en sedimentos de seis ríos de la provincia Pichincha

Michelle Johanna Pazmiño Romero¹, Laurence Maurice^{2,3}, Natalia Carpintero¹ y Valeria Ochoa-Herrera^{1*}

¹ Universidad San Francisco de Quito, Colegio de Ciencias e Ingenierías, El Politécnico Diego de Robles y Vía Interoceánica, 17-1200-841 Quito, Ecuador

² OMP-GET, Géosciences Environnement Toulouse, Université de Toulouse III-CNRS-IRD, 14 av. E. Belin, 31400 Toulouse, France

³ IRD, GET, F-31400 Toulouse

* Autor para correspondencia, correo electrónico: vochoa@usfq.edu.ec

Abstract

There is a wide diversity of contaminants in the environment of which metals are of particular concern due to their high persistence, bioaccumulation and biomagnification potential. In the Pichincha province, Ecuador, the main fluvial courses receive untreated domestic and industrial effluents, therefore the determination of metals in river sediments is of great interest. The objective of this study was to determine the concentrations of major cations (Al, Ca, Fe and Mg) and trace elements (Ba, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V and Zn) in the sediments of the Blanco, Caoni and Mindo rivers belonging to the sub-basin of the Blanco River (unpopulated areas), and in the Monjas, San Pedro and Machángara rivers belonging to the sub-basin of the Guayllabamba River (populated areas), in order to assess possible anthropogenic influence by the presence of several industries in the capital Province of Ecuador. The sediments were mineralized on a microwave digester and on a hot plate at 120 °C and the metals analysis were performed by Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma (ICP-OES). The ranges of major elements in the sediments were Al: 9%-13%, Fe: 3%-6% Ca: 1-4%, and Mg: 0.7%-1.4% while the concentrations ranges of the trace metals were in $\mu\text{g g}^{-1}$: Ti: 3138-5627, Mn: 335-872, Ba: 219-603, V: 112-192, Zn: 63-318, Cu: 44-325, Cr: 44 -92, Ni: 12-31, Pb: 0.9-12.5, and Mo: 0.3-2.4. The major elements Al and Fe could be attributed to natural sources from soil erosion and rock weathering, while Ca and Mg could be influenced by anthropogenic activities such as the use of fertilizers in crop production, textile industry and carbonate and cement manufactures. On the other hand, the trace elements Ba, Cr, Mn, Mo, Ni, Ti, and V mainly come from natural sources while Zn and Pb could also be related to human activities in the Guayllabamba sub-basin such as the presence of industries related to crop production, manufacture of paints and urban development. In addition, Cu could be associated with its natural origin; however, in the San Pedro River it could be influenced by the use of Cu as an essential nutrient in crop production. Finally, as there is no regulation in Ecuador regarding the quality of river sediments, the metals concentrations in the study sediments were compared to the Guidelines for the Protection and Management of the Quality of Aquatic Sediments in Ontario, Canada. Metals such as Al, Cu, Cr and Fe exceeded the Canadian regulation in all samples while the concentrations of Mn, Ni and Zn were higher than the Canadian guidelines in 83, 50 and 33% of the samples, respectively.

Keywords: sediments, major cations, trace elements, industries, Pichincha, Ecuador.

Resumen

En el medio ambiente existe una amplia variedad de contaminantes siendo los metales de particular preocupación debido a su alta persistencia, y capacidad de bioacumulación y biomagnificación. En Pichincha, Ecuador, los principales cursos fluviales reciben efluentes domésticos e industriales no tratados, por lo que la determinación de los metales en los sedimentos de los ríos es de gran interés. El objetivo de este estudio fue determinar la concentración de elementos mayores (Al, Ca, Fe y Mg) y elementos traza (Ba, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V y Zn) en los sedimentos de los ríos Blanco, Caoni y Míndo pertenecientes a la subcuenca del río Blanco (zonas no pobladas); y en los ríos Monjas, San Pedro y Machángara pertenecientes a la subcuenca del río Guayllabamba (áreas pobladas) con el fin de evaluar la posible influencia antropogénica por la presencia de varias industrias en la provincia Pichincha en Ecuador. Los sedimentos se mineralizaron en un horno microondas y en una placa caliente a 120 °C y el análisis de los metales se realizó mediante Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). Los rangos de los elementos mayores presentes en los sedimentos fueron Al: 9%-13%, Fe: 3%-6% Ca: 1%-4%, y Mg: 0.7%-1.4 % mientras que las concentraciones de los elementos traza en $\mu\text{g g}^{-1}$ fueron Ti: 3138-5627, Mn: 335-872, Ba: 219-603, V: 112-192, Zn: 63-318, Cu: 44-325, Cr: 44-92, Ni: 12-31, Pb: 0.9-12.5, y Mo: 0.3-2.4. Los elementos mayores Al y Fe podrían estar relacionados a fuentes naturales mientras que las concentraciones de Ca y Mg en la subcuenca Guayllabamba podrían estar influenciadas por las actividades antropogénicas de la zona de estudio; por ejemplo, el uso de fertilizantes en la producción de cultivos, la industria textil, y la elaboración de carbonatos y cemento. Por otra parte, los elementos traza Ba, Cr, Mn, Mo, Ni, Ti, y V provienen principalmente de fuentes naturales mientras que el Zn y el Pb podrían también estar relacionados con las actividades humanas en la subcuenca Guayllabamba incluyendo las industrias relacionadas a la producción de cultivos, elaboración de pinturas y el desarrollo urbano. Adicionalmente, el Cu podría estar asociado al origen natural del elemento; sin embargo, en el río San Pedro podría estar influenciado por el uso del Cu como micronutriente esencial para la producción de cultivos. Finalmente, debido a que Ecuador no dispone de regulación ambiental en cuanto a la calidad de los sedimentos de los ríos, las concentraciones de los metales en los sedimentos de los ríos se compararon con las Guías para la Protección y Manejo de la Calidad de los Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá. Metales como Al, Cu, Cr y Fe excedieron la regulación canadiense en todas las muestras, mientras que las concentraciones de Mn, Ni y Zn fueron más altas que las guías canadienses en 83, 50 y 33% de las muestras, respectivamente.

Palabras claves: sedimentos, elementos mayores, elementos traza, industrias, Pichincha, Ecuador.

1. Introducción

La contaminación ambiental representa uno de los problemas más importantes que afecta a la sociedad y a todos los organismos vivos. Entre la variedad de contaminantes presentes en el ambiente, los metales son de particular preocupación a nivel mundial debido a su persistencia, y capacidad de bioacumulación y biomagnificación en los ecosistemas acuáticos [1]. La bioacumulación es el proceso por el cual un contaminante ingresa en la cadena trófica acumulándose en un organismo individual mientras que biomagnificación es el proceso mediante el cual la concentración del contaminante aumenta a medida que avanza un nivel trófico dentro de la cadena alimenticia [2]. Los metales pueden clasificarse como elementos mayores o elementos traza. Los elementos mayores son aquellos que se encuentran en elevadas concentraciones (>0.1% en la matriz geológica); por ejemplo, Al, Ca, Mg, Fe, Na y K [3]. Por otro lado, los elementos traza son aquellos que se encuentran presentes en bajas concentraciones (<0.1% en la matriz geológica); por ejemplo, Cr, Zn, Ni, Co, Cd y Pb [3]. Dentro de este último grupo aquellos que tienen peso molecular mayor al del hierro, 55.8 g mol^{-1} , se los denomina metales pesados [4] o ahora elementos traza metálicos (ETM).

Existen elementos metálicos que en bajas concentraciones constituyen compuestos esenciales para los organismos vivos como es el caso del Mn, Cu y Mo debido a que usualmente están involucrados en las funciones metabólicas [5]; sin embargo, si éstos exceden ciertos límites de concentración, tanto en agua como en sedimentos, representan un peligro potencial para el medio ambiente y la salud humana [6]. Del mismo modo, elementos indispensables para los seres vivos son el Zn, Co y Fe, siempre y cuando se encuentren en bajas concentraciones [6]. En contraste, el Cd, Cr, As, Sb y Pb son tóxicos para los organismos vivos y no tienen ningún efecto beneficioso [5], [6]. En varios estudios se ha reportado que el Cd se asocia al cáncer de próstata y nefrotoxicidad; el Cr

se asocia a algunos desórdenes como el defecto del tabique nasal; el arsénico puede dañar el sistema nervioso [7]; el antimonio puede provocar enfermedades gastrointestinales [8] y el Pb puede conducir a problemas neuronales y anemia en niños [7] hasta plumbemia. De acuerdo a la Agencia Internacional para la Investigación contra el Cáncer (IARC, siglas en inglés), el As, Be, Cd, Cr (VI) y Ni son elementos carcinógenos para los seres humanos mientras que el Sb (trióxido de antimonio), Co y Pb son considerados posibles carcinógenos [9].

Los metales pueden afectar a los organismos vivos ya sea directamente acumulándose en el cuerpo, o indirectamente transfiriéndose al siguiente nivel trófico en la cadena alimenticia [10]. Los metales provienen de una gran variedad de fuentes tanto naturales, como por ejemplo la lixiviación de las rocas, la erosión de suelos y la actividad volcánica; o antropogénicas, como por ejemplo descargas de aguas residuales industriales, escorrentía proveniente de la agricultura y aguas residuales urbanas [10], [11].

En los sistemas hídricos, los sedimentos actúan como “trampas” de metales pues representan el último destino de los elementos metálicos descargados al medio ambiente [11], [12]; de hecho más del 90% de los elementos metálicos en los ecosistemas acuáticos están asociados con partículas suspendidas y sedimentos [12]. Los metales adsorbidos sobre las partículas suspendidas se depositan y acumulan en los sedimentos, mientras que los metales disueltos son transportados en los cuerpos de agua. Los metales son capaces de transferirse de la fase disuelta a la fase particular o viceversa bajo condiciones físico-químicas específicas y a través de diversos procesos como por ejemplo sustitución de un metal, intercambio iónico, disolución y adsorción [13], contaminando de esta manera los sistemas acuáticos y facilitando el ingreso de metales a la cadena trófica.

Pocos estudios han sido realizados en Ecuador sobre la presencia de metales en sedimentos. En un estudio realizado en las cuencas de los ríos Aguarico, Napo y

Esmeraldas, que se encuentran en las áreas de influencia de la zona petrolera de Ecuador, se encontraron concentraciones de Fe: 2.5-4.9, Al: 4.5-8.2, K:0.5-2, Mg: 0.4-1.6, Na: 0.3-2.4 y Mn: 0.04-0.13 % [6] en el bulk de los sedimentos, de los cuales el Fe, K y Al están probablemente relacionados con el origen natural de los sedimentos, mientras que el Mg, Na y Mn pueden estar influenciados por la actividad petrolera [6]. En otro estudio realizado en el río Santiago en la provincia de Esmeraldas, Correa y colaboradores reportaron que los sedimentos presentan contaminación moderada por el contenido de los metales [14]. Los resultados de dicho estudio indicaron que el contenido de Cu: 76-102, Cr: 34-49, Fe: 32 000-51 000, Mn: 296-933 y Ni: 24-31 $\mu\text{g g}^{-1}$ [14] superan los valores de nivel de bajo efecto (LEL, siglas en inglés) de las Guías para la Protección y Manejo de la Calidad de Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá cuyos límites son Cu: 16, Cr: 26, Fe: 20 000, Mn: 460, Ni: 16 $\mu\text{g g}^{-1}$ [15]. Por otro lado, el Pb: 2.4-5.6 y Zn: 70-89 $\mu\text{g g}^{-1}$ [14] se encontraron por debajo del LEL cuyos límites son 31 y 120 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente [15]. LEL hace referencia a aquellos niveles que no impactan a los organismos bentónicos de los ecosistemas acuáticos. Los autores concluyen que posiblemente el incremento de la contaminación por metales ha incrementado de manera considerable en los últimos años debido a la explotación minera y agrícola, deforestación, quema de vegetación y descargas de aguas residuales sin previo tratamiento [14].

En una investigación llevada a cabo en la cuenca del río Puyango en Ecuador, Mora y colaboradores (2016) analizaron los niveles de metales en sedimentos en sectores no impactados o poco impactados y en sectores impactados por actividad minera en los ríos Ambocas, Calera, Amarillo y Puyango y encontraron que los sedimentos se encuentran severamente contaminados con Hg, Cu, Pb, Mn y Zn probablemente debido a la descarga de lixiviados mineros hacia los principales tributarios del río Puyango [16]. En los sectores impactados por actividad minera, las concentraciones encontradas de Mn: 1488-

2079, Zn: 3398-8225, Pb: 693-3272 y Cu: 622-2894 $\mu\text{g g}^{-1}$ [16] superan los valores del nivel de efecto severo (SEL, siglas en inglés) descritos en las Normas para la Protección y el Manejo de la Calidad de Sedimentos Acuáticos de Ontario, Canadá cuyos límites son Mn: 1100; Zn: 820, Pb: 250 y Cu: 110 $\mu\text{g g}^{-1}$ [15]. SEL hace referencia a aquellos niveles que generan un impacto negativo en los organismos bentónicos de los ecosistemas acuáticos. De igual forma, en los sectores impactados por actividad minera, el Hg: 0.23-2.96 $\mu\text{g g}^{-1}$ [16] supera el LEL (0.2 $\mu\text{g g}^{-1}$) [15].

En la provincia Pichincha, principalmente los ríos grandes que atraviesan las zonas pobladas de la provincia incluyendo los ríos San Pedro, Monjas y Machángara presentan contaminación debido a la descarga de aguas residuales domésticas sin previo tratamiento [17]. En Quito, la Empresa Pública Metropolitana de Agua Potable y Saneamiento EPMAPS-AGUA DE QUITO construyó recién (en 2017) la primera planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de la ciudad en el sector sur [18]; no obstante, la PTAR trata menos del 3% de las aguas residuales de la ciudad de Quito. Los ríos Machángara y Monjas atraviesan las zonas más pobladas de Quito y reciben el 70% y 20% de las descargas de la ciudad, respectivamente [17]. La principal fuente de estos efluentes contaminantes son las descargas directas de aguas servidas y desechos que provienen de cuencas de drenaje urbano donde los coliformes fecales y totales, detergentes, y aceites y grasas son los principales contaminantes reportados [17]. Sin embargo, en cuanto al análisis de metales en los sedimentos de los ríos de Pichincha no se ha realizado suficiente investigación.

Por tal motivo, en colaboración con el proyecto “Caracterización y Cuantificación de Patógenos Microbianos en los Recursos Naturales de Agua del Ecuador” del Instituto de Microbiología de la Universidad San Francisco de Quito cuyo objetivo es analizar la calidad del recurso agua en áreas urbanas del Ecuador basado en parámetros

microbiológicos y físico-químicos, el presente estudio busca determinar la concentración de elementos mayores y traza en muestras de sedimentos provenientes de seis ríos de la provincia Pichincha del Ecuador en las subcuencas del río Blanco y río Guayllabamba. Adicionalmente, se determinará si las concentraciones de los metales se encuentran dentro de los límites máximos permisibles establecidos en las Guías para la Protección y Manejo de la Calidad de Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá [15], ya que Ecuador no dispone de una normativa ambiental que regularice los sedimentos. Finalmente, se busca evaluar si las concentraciones de los metales en los sedimentos de los ríos evaluados están influenciadas por las industrias regularizadas de Pichincha que realizan descargas a los cauces de agua.

2. Materiales y Métodos

2.1. Área de estudio

El presente estudio fue realizado en la provincia Pichincha, ubicada al norte del Ecuador, en la zona interandina del país. Pichincha se encuentra a una altitud de 2816 msnm, cuenta con una extensión territorial de 9612 km² y una población de 2 576 287 habitantes [19]. La provincia está constituida por ocho cantones: Cayambe, Mejía, Pedro Moncayo, Pedro Vicente Maldonado, Puerto Quito, Distrito Metropolitano de Quito, Rumiñahui y San Miguel de los Bancos [19].

Pichincha se caracteriza por tener clima variable de acuerdo a la altura. Existen zonas con clima tropical húmedo al occidente de la provincia mientras que zonas con clima mesotérmico húmedo y seco, semihúmedo, y de páramo en el centro y al oriente, con temperaturas fluctuantes entre 8 y 24°C [19]. Pichincha, y en general la región Sierra, experimenta una influencia variante de las masas de aire oceánico y continental con dos temporadas secas: junio-septiembre y diciembre, siendo la primera la más pronunciada [20]. Por otro lado, la temporada lluviosa constituye los periodos enero-mayo y octubre-

noviembre [20]. La precipitación en los valles y cuencas interandinas es baja debido a que las masas de aire pierden gran parte de su humedad en ambos flancos de los Andes; es así que la precipitación fluctúa entre 800-1500 mm anualmente en esta región [20].

El eje hidrográfico de Pichincha está compuesto por los ríos principales Blanco y Guayllabamba, sus afluentes y ríos menores [19]. Los principales afluentes del río Blanco son los ríos Mindo y Caoni mientras que los principales afluentes del río Guayllabamba son los ríos San Pedro, Pita y Pisque [19].

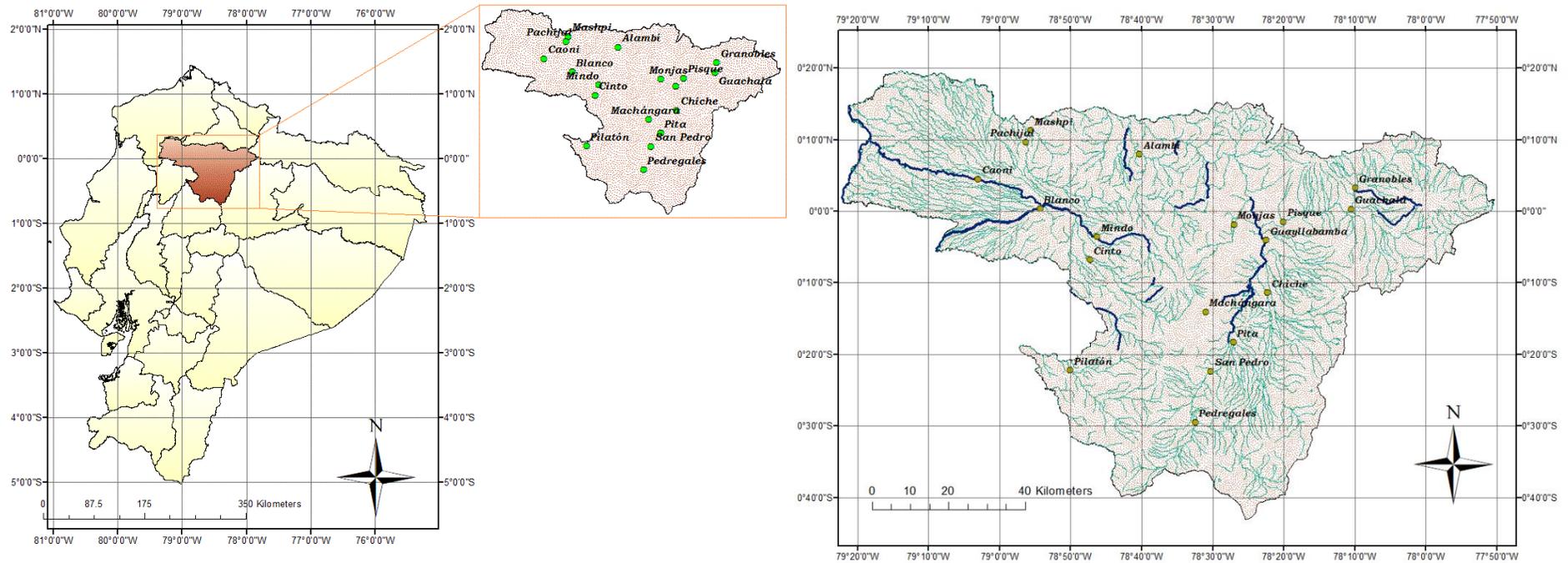
2.2. Puntos de muestreo

Muestras de agua y sedimentos fueron recolectadas en 18 ríos distribuidos homogéneamente a lo largo de la provincia Pichincha (Tabla 5 en Anexos). Los 18 ríos muestreados fueron San Pedro, Pita, Monjas, Machángara, Pilatón, Blanco, Mindo, Caoni, Cinto, Chiche, Pisque, Pachijal, Mashpi, Alambí, Guachalá, Granobles, Guayllabamba y Pedregales. De los 18 ríos muestreados, el presente estudio se enfoca en los ríos Monjas, Machángara, Mindo, Caoni, Blanco y San Pedro. Los tres ríos Machángara, Monjas y San Pedro se encuentran en la subcuenca del río Guayllabamba en zonas pobladas y los tres ríos Blanco, Mindo y Caoni pertenecen a la subcuenca del río Blanco en áreas no pobladas. La localización de los puntos de muestreo (Figura 1) fue elegida de acuerdo a la facilidad de acceso a los ríos. Las coordenadas geográficas de cada punto de muestreo fueron registradas utilizando el sistema Universal Transverse de Mercator (UTM-WGS 84). Las muestras de agua fueron analizadas previamente en los proyectos de titulación para la obtención del título de Ing. Ambiental de Cristian Quilumbaqui [21] y Gabriela Morales [22] mientras que las muestras de sedimentos fueron analizadas en el presente estudio.

La campaña de muestreo fue realizada en el periodo de enero-marzo del 2017 a mediados de la época lluviosa. De acuerdo al Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología

(INAMHI), la precipitación durante este periodo fluctuó entre 109-256 mm mes⁻¹, siendo el pico más alto de 256 mm para el mes de marzo [23]. Además, la temperatura se mantuvo constante para dicho periodo variando entre 14.6-14.8°C [23].

Las muestras de sedimentos fueron recolectadas en los márgenes de los ríos utilizando guantes de nitrilo sin polvo, y colocadas en bolsas de polietileno cerradas herméticamente. A continuación, las muestras fueron congeladas a una temperatura -18°C y posteriormente liofilizadas. Este procedimiento fue realizado con el propósito de deshidratar los sedimentos conservando sus propiedades estables.



a) Ubicación de la provincia Pichincha en Ecuador b) Dieciocho puntos de muestreo en los ríos de la provincia Pichincha. Los ríos en azul representan los seis ríos evaluados en este estudio.

2.3. Métodos analíticos

Las muestras de los sedimentos liofilizados fueron mineralizadas utilizando el horno microondas de digestión TOPwave de acuerdo al método desarrollado en Francia (en el laboratorio GET, Géosciences Environnement Toulouse) y en una placa caliente en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad San Francisco de Quito (LIA-USFQ).

Para la digestión por microondas, la preparación y limpieza de viales consistió en un ciclo microondas de 1h para lo cual se colocó 10 mL en cada vial de la mezcla: 60 mL HF/H₂O (20/80%) y 60 mL HNO₃. Además, los viales fueron enjuagados tres veces con agua ultra pura (0.054 $\mu\text{S cm}^{-1}$) antes y después del programa de lavado en el horno microondas de digestión. Este procedimiento fue llevado a cabo con el objetivo de no contaminar las muestras y bajar los límites de cuantificación y detección. A continuación, las muestras de sedimentos liofilizadas fueron homogenizadas con un mortero de cerámica y tamizadas con un tamiz Kunststoff-Analysensieb Ø 200. Posteriormente, 100 mg fueron mineralizados por un ataque triácido: 9 mL HNO₃ (65%), 3 mL HF (40%) y 2 mL HCl (37%), en el horno microondas de digestión TOPwave. La digestión fue realizada en sets de seis muestras con dos blancos de digestión y el CRM (Certified Reference Material) 1646a correspondiente a sedimentos estuarinos del NIST (National Institute of Standards and Technology)[24]. Una vez digeridas las muestras, estas fueron aforadas a 25 mL con HNO₃ (2% v/v) con el fin de tener un volumen común para todas las muestras; y almacenadas en tubos Falcon de 15 mL para el posterior análisis de metales en el ICP-OES.

Para la digestión por placa se realizó la limpieza de envases de teflón (®Savillex) con agua regia (mezcla de HNO₃ 68% y HCl 37% en una proporción 1:2) sobre la placa caliente a una temperatura de 120 °C con el fin de evitar la contaminación de las muestras

de los sedimentos de acuerdo al protocolo descrito por Pérez y colaboradores [6]. A continuación, 100 mg de muestra previamente homogenizada y tamizada se mineralizó por un ataque triácido: HNO_3 (68%), HF (40%) y HCl (37%) en una proporción 1:3/2:9/2, respectivamente. Primero se colocó el HF y se lo sometió al ultrasonido durante 15 min para asegurar la desintegración de las partículas, este ácido es empleado para atacar los silicatos presentes en las muestras y digerir la matriz. A continuación, se añadió el HNO_3 y se colocó en una placa caliente bajo una campana de extracción a una temperatura de 90°C por dos horas. El ácido nítrico tiene alta capacidad de oxidación por lo que es utilizado para mineralizar la materia orgánica. Por último, se agregó el HCl y se lo dejó en la plancha caliente por 24h a una temperatura de 40°C , este ácido es utilizado para solubilizar los minerales en el ácido. La mineralización fue realizada varias veces dependiendo de la muestra de sedimento hasta que no exista material refractario. La digestión fue realizada con un blanco de digestión, con el fin de descartar cualquier tipo de contaminación del entorno o los reactivos y calcular los límites de detección y cuantificación; y 1 CRM (1646a NIST) [24] con el propósito de calcular la reproducibilidad, precisión y porcentaje de recuperación del método de digestión. Posterior a la digestión de las muestras, estas fueron recuperadas en una matriz de HNO_3 (2% v/v) y se realizó una dilución 1/100 para analizar los elementos mayores los cuales se encuentran en elevadas concentraciones.

Los elementos mayores y elementos traza de las muestras digeridas por los dos métodos de digestión fueron analizados por Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) utilizando un Thermo Scientific iCAP 7400 de acuerdo al método SM 3120B (Standard Methods of American Water Works Association protocols), en el LIA-USFQ. El análisis de cationes mayores comprende los elementos Al, Ca, Fe, y Mg y mientras que los elementos traza analizados fueron As, Ba, Cd, Co,

Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Si, Ti, V y Zn. La medición de las muestras fue realizada por triplicado para todos los elementos evaluados. Para medir los elementos mayores, es decir intensidades altas, el ICP-OES fue configurado en vista radial mientras que para medir los elementos traza, es decir intensidades menores, se lo configuró en vista axial. El itrio utilizado como estándar interno fue configurado tanto para la vista axial como radial. La longitud de onda seleccionada para cada elemento fue (en nm): Al (396.152; 308.215), As (193.759), Ba (455.403), Ca (317.933), Cd (226.502), Co (228.616), Cr (267.716), Cu (324.754), Fe (259.940), Mg (279.553), Mo (202.030), Mn (257.610), Ni (231.604), Pb (220.353), Sb (206.833), Si (212.412), Ti (334.941), V (292.402) y Zn (213.856). El gas nitrógeno fue utilizado como gas de enfriamiento de la parte óptica del equipo mientras que el argón fue empleado como gas auxiliar, gas nebulizador y gas de plasma.

Las curvas de calibración fueron elaboradas en base a soluciones estándar abarcando un rango de 0.005-5 mg L⁻¹ (digestión horno microondas) y 0.01-5000 mg L⁻¹ (digestión placa caliente) a partir de una solución estándar multielemental (Sigma-Aldrich Multielemental Standard Solution 6, USA) con una concentración de 100 mg L⁻¹ de cada elemento y una solución de arsénico (Arsenic Atomic Absorption Standard, USA) con una concentración 1000 mg L⁻¹. Los porcentajes de recuperación obtenidos para los elementos mayores y elementos traza (Tabla 6, en Anexos) a través del ICP-OES del CRM 1646a digerido por el método del horno microondas no se encontraron dentro de un rango aceptable (80-120%) seleccionado en base a la revisión de la literatura. Por tal motivo, se utilizaron los datos del método de digestión de los sedimentos en placa; las curvas de calibración fueron corregidas con los blancos los cuales corresponden a una solución de HNO₃ (2% v/v). Por último, las concentraciones fueron corregidas con los blancos de digestión y con el porcentaje de recuperación del CRM, los cuales siguieron el mismo procedimiento de digestión que las muestras de sedimentos. Los límites de

detección (LD) y cuantificación (LC), reproducibilidad, precisión y porcentaje de recuperación fueron calculados con las ecuaciones 1-5, donde σ representa la desviación estándar.

$$\text{Límite de detección} = 3 * \sigma \text{ blancos} \quad (1)$$

$$\text{Límite de cuantificación} = 10 * \sigma \text{ blancos} \quad (2)$$

$$\text{Reproducibilidad} = \frac{\text{Concentración media de CRM}}{\text{Concentración certificada CRM}} - 1 \quad (3)$$

$$\text{Precisión (\%)} = \frac{\sigma \text{ CRM}}{\text{Promedio de la concentración CRM}} * 100 \quad (4)$$

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{\text{Concentración obtenida de análisis}}{\text{Concentración certificada CRM}} * 100 \quad (5)$$

Tabla 1. Recuperación, reproducibilidad, precisión, límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) de las mediciones obtenidas por ICP-OES para cada elemento analizado.

Parámetros	Al	Ba	*Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mo	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
Recuperación (%)	86.08	95.32	95.93	72.64	52.26	87.70	115.69	96.76	92.02	77.62	81.13	67.85	89.59	84.15
Precisión (%)	1.10	0.81	0.76	0.53	2.13	0.68	0.21	5.14	0.33	0.61	6.10	0.65	0.36	0.45
Reproducibilidad (%)	-0.14	-0.05	-0.04	-0.27	-0.48	-0.12	0.16	-0.03	-0.08	-0.22	-0.19	-0.32	-0.10	-0.16
LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.03	0.08	0.04	0.03	0.04	0.05	0.03	0.05	0.04	0.07	0.06	0.02	0.02	0.03
LC ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.09	0.36	0.10	0.13	0.18	0.20	0.12	0.23	0.19	0.30	0.27	0.11	0.09	0.13

*El porcentaje de recuperación del Ca utilizado fue el de la muestra no diluida.

3. Resultados y Discusión

Los 14 elementos analizados en el presente estudio fueron el Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Mn, Ni, Pb, Ti, V y Zn los cuales presentan porcentajes de recuperación (Tabla 1) en el rango de 72.64-115.69 %; adicionalmente, se aceptó la recuperación del Cu (52.26%) y Ti (67.85%) cuya variación se atribuye al método de digestión. El As, Cd, Co, Sb y Si presentaron porcentajes de recuperación negativos o superiores al 200% por lo que no fueron considerados para el estudio. Las concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$ de los 14 metales previamente mencionados se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentración de metales (media \pm desviación estándar) en sedimentos de seis ríos de Pichincha, y límites máximos permisibles establecidos en las Guías para la Protección y Manejo de la Calidad de Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá [6]. Las concentraciones están expresadas en $\mu\text{g g}^{-1}$ para los elementos traza y en % para los elementos mayores.

Río	Subcuenca	Al (%)	Ba	Ca (%)	Cr	Cu	Fe (%)	Mg (%)	Mo	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
Caoni	Blanco	12.6 \pm 0.1	218.76 \pm 3.34	1.3 \pm 0.0	91.75 \pm 0.78	43.92 \pm 0.46	5.7 \pm 0.0	0.7 \pm 0.0	2.39 \pm 0.14	334.67 \pm 3.17	14.74 \pm 0.24	5.28 \pm 0.48	5626.68 \pm 46.87	191.99 \pm 2.08	69.35 \pm 1.37
Blanco	Blanco	10.4 \pm 0.0	418.66 \pm 2.38	1.2 \pm 0.0	81.17 \pm 0.39	156.48 \pm 0.67	4.9 \pm 0.0	0.7 \pm 0.0	0.82 \pm 0.13	872.40 \pm 3.41	31.10 \pm 0.35	4.31 \pm 0.92	4266.77 \pm 93.42	179.16 \pm 0.89	94.20 \pm 0.53
Mindo	Blanco	8.6 \pm 0.1	603.48 \pm 7.61	4 \pm 0.0	64.00 \pm 0.46	81.13 \pm 0.59	3.1 \pm 0.0	1.2 \pm 0.0	0.93 \pm 0.07	541.65 \pm 1.78	25.55 \pm 0.25	0.93 \pm 0.39	3137.93 \pm 18.91	112.29 \pm 0.54	62.99 \pm 0.47
Machángara	Guayllabamba	9.6 \pm 0.1	505.71 \pm 11.55	3.9 \pm 0.0	44.05 \pm 0.31	61.68 \pm 0.59	3.9 \pm 0.0	1.4 \pm 0.0	0.30 \pm 0.03	508.57 \pm 1.29	12.43 \pm 0.31	8.28 \pm 1.72	4201.84 \pm 44.76	126.55 \pm 0.75	134.36 \pm 0.15
San Pedro	Guayllabamba	9.4 \pm 0.1	517.95 \pm 0.68	3.8 \pm 0.0	52.92 \pm 0.30	324.53 \pm 1.09	3.9 \pm 0.0	1.4 \pm 0.0	< LC	535.66 \pm 0.65	15.04 \pm 0.07	10.26 \pm 1.00	4245.92 \pm 29.60	120.14 \pm 0.33	318.30 \pm 0.33
Monjas	Guayllabamba	8.6 \pm 0.1	555.03 \pm 10.71	3.7 \pm 0.0	67.23 \pm 0.42	54.45 \pm 0.26	4.2 \pm 0.0	1.4 \pm 0.0	< LC	621.32 \pm 0.92	17.63 \pm 0.31	12.53 \pm 1.07	4368.81 \pm 39.19	148.80 \pm 0.16	104.77 \pm 0.46
LEL/*TEL		2.55			26	16	2			460	16	31			120
SEL					110	110	4			1100	75	250			820

* TEL de las Guías ARCS de la EPA 905-R96-008 [15].

Las concentraciones con valores menores al límite de cuantificación fueron reemplazadas por < LC.

LEL: Aquellos niveles que no impactan a los organismos bentónicos de los ecosistemas acuáticos. SEL: Aquellos niveles que generan un impacto negativo en los organismos bentónicos de los ecosistemas acuáticos.

3.1. Fuentes de descarga de aguas industriales y urbanas en la subcuenca del río Guayllabamba.

En la Figura 3 se presentan las 38 industrias (categorizadas por actividad) regularizadas de Pichincha de mediano a alto impacto que realizan descargas directas a los cuerpos de agua (los datos originales proveídos por la Secretaría del Ambiente se presentan en la Tabla 7 en Anexos). En esta figura se observa que alrededor de los ríos Monjas, Machángara y Monjas pertenecientes a la subcuenca Guayllabamba existen industrias que realizan descargas directas a los cauces de agua como por ejemplo, industria textil, fábricas de productos del hogar, productos de limpieza, papel y sus derivados, producción animal, industria alimenticia, fábricas de productos de hormigón, carbonatos y cemento, elaboración de pinturas, tintes y ensamblaje de carros, las cuales podrían influenciar en el incremento de la concentración de los metales en los sedimentos de los ríos evaluados. Además, se evidencia que la producción de cultivos, hortalizas y florícolas es la actividad predominante en la subcuenca del río Guayllabamba por lo que es posible que la escorrentía de los suelos agrícolas ricos en fertilizantes podrían ser la fuente de ciertos metales en los sedimentos como por ejemplo de Ca, Cu, Mg, Zn e incluso Pb.

3.2. Elementos mayores

Las concentraciones de los elementos mayores en los ríos Machángara, Monjas, San Pedro, Blanco y Caoni decrecen en el siguiente orden $Al > Fe > Ca > Mg$ mientras que en el río Mindo decrecen en el orden $Al > Ca > Fe > Mg$. De acuerdo a estudios de la literatura, el Al y el Fe son los elementos químicos que se encuentran en mayor proporción en los sedimentos [6], [25] lo cual se confirma en este estudio. Las concentraciones de Al en los ríos evaluados oscilan entre 8.6 y 12.6 %, mientras que las de Fe varían entre 3.1 y 5.7 %. En la subcuenca del río Blanco, en los ríos Caoni y Blanco se evidencian las concentraciones más altas de Al y Fe con concentraciones de 12.6 y

5.7% para el Caoni; y 10.4 y 4.9 % para el río Blanco. Por el contrario, el río Mindo presenta las concentraciones más bajas de Al y Fe, con concentraciones de 8.6 y 3.1 %, respectivamente (Tabla 2). No obstante, las concentraciones de Al y Fe son similares en los seis ríos evaluados, es decir, tanto en los ríos de la subcuenca del río Guayllabamba (zonas pobladas) como en los ríos de la subcuenca del río Blanco (zonas no pobladas) (Figura 2). Esta similitud se debe a la abundancia y ubicuidad del Al y el Fe en la corteza terrestre y por ende en los suelos. El Al entra en el medio ambiente por procesos como la meteorización de las rocas y minerales [27], y es uno de los componentes principales de los silicatos y carbonatos que componen las arcillas y otros minerales gruesos [28]. Del mismo modo, el Fe se encuentra presente en la naturaleza en forma de diversos óxidos de hierro como los minerales hematita y magnetita [29]. Adicionalmente, el Al y el Fe constituyen el 80% de la composición de las cenizas volcánicas [30] por lo que estas representan otra potencial fuente natural. En Ecuador existen 27 volcanes potencialmente activos [31]. De ellos, 7 volcanes continentales han tenido erupciones en tiempos históricos incluyendo el Cayambe, Reventador, Guagua Pichincha, Cotopaxi, Sangay, Potrerillos-Chacana y Tungurahua [31]. Además, en Pichincha afloran principalmente rocas de origen volcánico constituidas por lava, ceniza, y depósitos de avalanchas [21]. De esta manera, las cenizas volcánicas y rocas de origen volcánico constituyen una fuente natural adicional del Al y Fe.

Las concentraciones de Al en los sedimentos fueron comparadas con las guías establecidas en el Programa de Evaluación y Remediación de Sedimentos Contaminados (ARCS, siglas en inglés) de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA, siglas en inglés) [15] ya que en Ecuador actualmente no existe una normativa con respecto a la calidad de los sedimentos. Las guías ARCS establecen que el nivel de efecto umbral (TEL, siglas en inglés) del Al es 2.55% [15] y representa la concentración

por debajo de la cual efectos biológicos adversos son raramente observados [32]. Por otra parte, para el Fe las concentraciones fueron comparadas con las Guías para la Protección y Manejo de la Calidad de Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá [15] que establecen que el nivel de bajo efecto (LEL) es 2% y el nivel de efecto severo (SEL) es 4% [15]. Por lo tanto, independientemente del río evaluado el 100% de las muestras excedieron las concentraciones de Al con respecto al TEL (Tabla 3 y Figura 5). Por otro lado, las concentraciones de Fe en los ríos Machángara, San Pedro (pertenecientes a la subcuenca del río Guayllabamba) y Mindo (perteneciente a la subcuenca del río Blanco) superan el LEL por factores 1.95, 1.93 y 1.55, respectivamente. Además, el río Monjas ubicado en zonas pobladas y los ríos Caoni y Blanco en zonas no pobladas tienen concentraciones de Fe que exceden el SEL por factores 1.04, 1.42 y 1.22, respectivamente (Tabla 2 y Figura 5).

Las concentraciones de Al y Fe encontradas en los seis ríos evaluados en el presente estudio están dentro de los rangos reportados en la literatura (Tabla 4). Perez *et al* (2015) encontraron concentraciones de Al en un rango entre 4.5 y 8.2 % y de Fe en un rango entre 2.5 y 4.9 % respectivamente en las cuencas del río Aguarico, Napo y Esmeraldas en Ecuador relacionadas con el origen natural de los sedimentos [6] por lo que las concentraciones encontradas en la subcuenca del río Blanco y en la subcuenca del río Guayllabamba en el presente estudio tienen un origen natural. Por otra parte, Al-Jundi (2000) señala que las concentraciones máximas encontradas de Al y Fe fueron 3.1 y 2.9 % en el río Zarka en Jordan (Tabla 4), y estas concentraciones están relacionadas con la influencia antropogénica y las industrias distribuidas a lo largo del río [33]. Del mismo modo, Tamim *et al* (2016) encontraron concentraciones de Al y Fe de 6.2 y 2.2 % relacionadas a la industria de curtido en el río Buriganga en Bangladesh [34]. Las concentraciones encontradas en estos dos estudios (río Zarka y Buriganga) son menores

a las encontradas en los seis ríos evaluados en el presente estudio por lo que las actividades antropogénicas podrían tener cierta influencia.

Las actividades de ensamblaje de carros que realizan descargas a cauces de agua cercanos a los ríos Machángara y Monjas podrían influenciar las elevadas concentraciones de Al y Fe encontradas en estos ríos. No obstante, como se mencionó anteriormente, los ríos Caoni y Blanco ubicados en zonas no pobladas, son los que presentan mayores concentraciones de Al y Fe. Por tal motivo, las concentraciones de Al y Fe en este estudio se relacionan principalmente a fuentes naturales por lo que las elevadas concentraciones de estos metales en los seis ríos evaluados puede darse a causa del arrastre fluvial del suelo y los sedimentos [35] corroborando la hipótesis de que caudales elevados presentes durante la época lluviosa pueden contribuir a aumentar las concentraciones de Al y Fe.

En la Figura 4 se presentan los caudales medios mensuales en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ medidos en la estación del río Blanco en el periodo 2010-2013, en la estación del río Caoni en el periodo 2011-2015 y en la estación del río San Pedro en el periodo 2010-2014. En esta figura se puede observar que durante el periodo 2010-2013 los caudales en el río Blanco tienden a ser mayores durante la época lluviosa (enero-abril) con una variación entre 74.4 y 94.6 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ para el periodo enero-marzo (época en la que se realizó la campaña de muestreo). De igual manera, se observa la misma tendencia en el río Caoni donde los caudales medios mensuales para el periodo 2011-2015 varían entre 50.6 y 67.5 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ entre enero y marzo. El agua de lluvia es ligeramente ácida al absorber dióxido de carbono (CO_2) presente en la atmósfera, y al reaccionar con los minerales de las rocas dan lugar a nuevos minerales y sales [36]; de esta manera, promoviendo la meteorización (lixiviación) de las rocas. En vista de que el periodo en el que se llevó a cabo el muestreo corresponde a la época lluviosa, las precipitaciones pudieron haber incrementado las concentraciones de Al y Fe determinadas con respecto a la época seca. Finalmente, debido a la prominencia

del Al y el Fe como los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre, los procesos de meteorización natural exceden por mucho la contribución de las liberaciones al aire, agua y tierra asociadas con las actividades humanas [27]. Por tal motivo, se puede concluir que las concentraciones observadas de Al y Fe en las zonas estudiadas se deben principalmente a causas naturales.

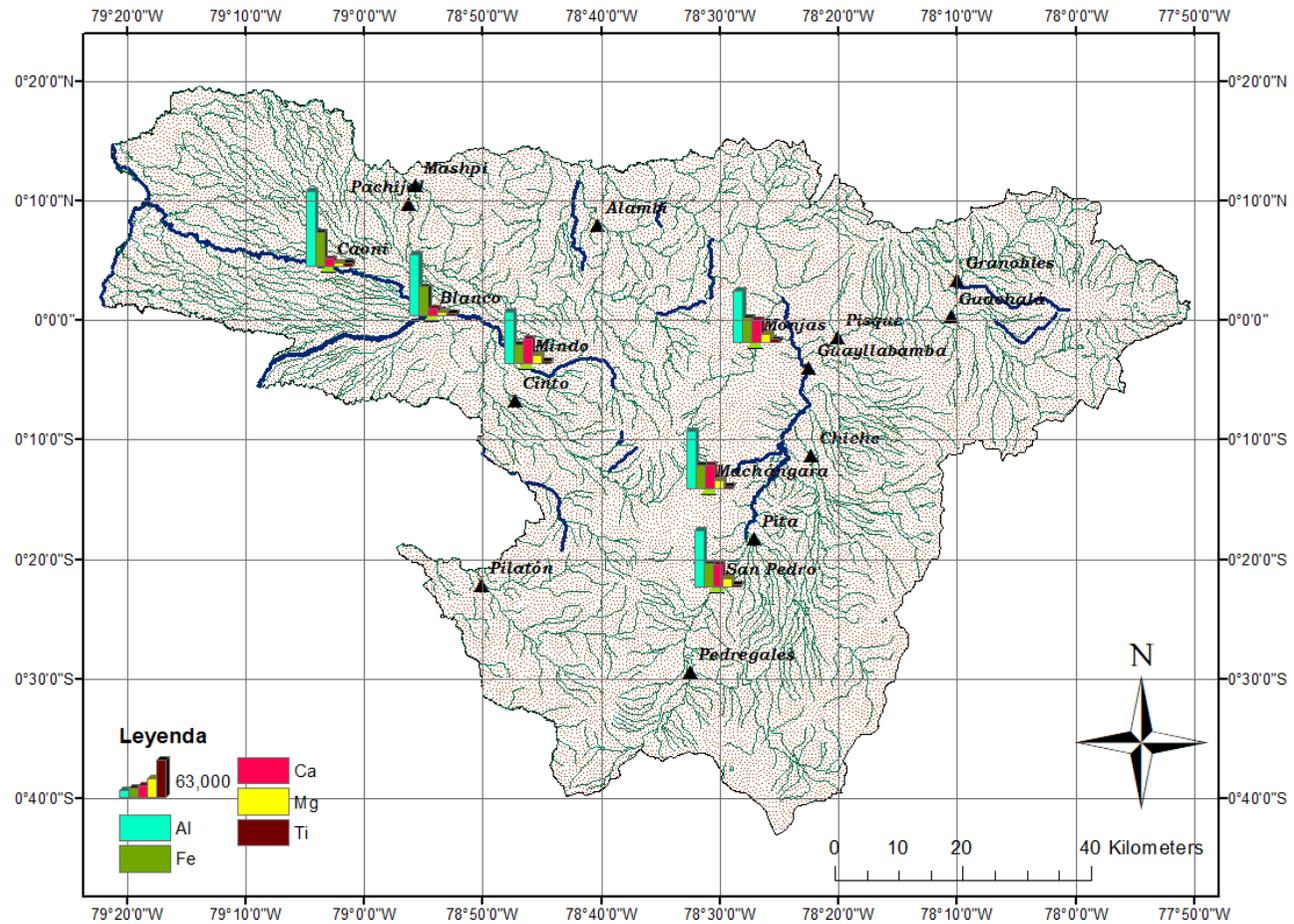


Figura 2. Concentraciones de Al, Fe, Ca, Mg y Ti en % ilustrado en forma de barras, en los puntos de muestreo de los seis ríos analizados en Pichincha.

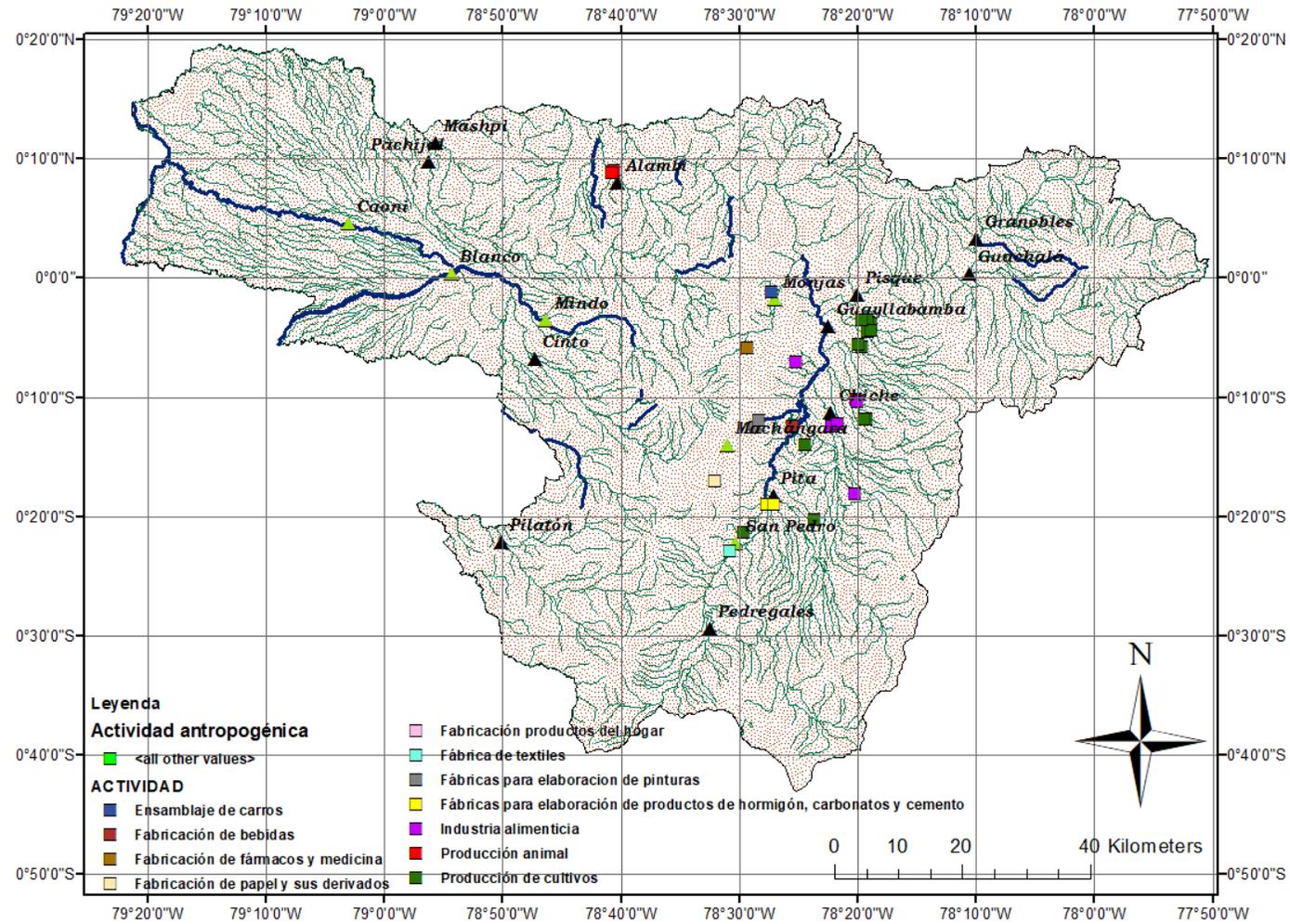


Figura 3. Ubicación de los puntos de muestreo y de las industrias regularizadas que tienen descargas directas a los cauces de agua en Pichincha.

Información otorgada por la Secretaría del Ambiente en abril 2018.

En la subcuenca del río Blanco, los ríos Caoni y Blanco presentan concentraciones de Ca menores en comparación con los tres ríos pertenecientes a la subcuenca del río Guayllabamba; de forma similar, las concentraciones de Mg son mayores en la subcuenca del río Guayllabamba (en zonas pobladas) en comparación con la subcuenca del río Blanco (en zonas no pobladas) (Figura 2). En el río Caoni y Blanco las concentraciones de Ca son 1.3% y 1.2% respectivamente, y las de Mg son 0.7 % en ambos ríos. Sin embargo, el río Mindo presenta concentraciones de Ca y Mg de 4 y 1.2 % las cuales se asemejan a las concentraciones encontradas en los ríos en zonas pobladas (subcuenca del río Guayllabamba) las cuales presentan concentraciones entre 3.7 y 3.9% para el Ca y concentraciones de 1.4% para el Mg. De esta manera, el río Mindo dentro de la subcuenca del río Blanco presenta concentraciones de Ca superiores a los ríos Caoni y Blanco dentro de la misma subcuenca por factores 3.08 y 3.30, respectivamente. Asimismo, las concentraciones de Mg en el río Mindo exceden a aquellas encontradas en los ríos Caoni y Blanco por factores 1.83 y 1.66, respectivamente. Las concentraciones de Ca en los ríos Caoni y Blanco se encuentran dentro del rango (1.2- 1.9 %) reportado por Karbassi y Pazoki (2015) en el río Shavoor en Irán (Tabla 4) [37]. Karbassi y Pazoki (2015) relacionan estas concentraciones con fuentes naturales debido a que están por debajo de la concentración de Ca encontrada naturalmente en la corteza terrestre y cuyo valor es 3.2% [37]. Del mismo modo, Duarte y Gioda (2014) en su estudio sobre la determinación de la composición química y mineralógica de los sedimentos suspendidos en el río Acre en Brasil reportan concentraciones de Ca entre 0.4 y 0.7% y concentraciones de Mg entre 0.2 y 0.4 % asociadas a los procesos de meteorización en la región [38]. Las concentraciones de Ca y Mg en los ríos Caoni y Blanco pertenecientes a la subcuenca del río Blanco son similares a las encontradas en la literatura por tanto podrían estar relacionadas a fuentes naturales. Por otro lado, Tamim *et al* (2016) reportaron

concentraciones de Ca de 1.5% en el río Buriganga en Bangladesh; dichas concentraciones están probablemente relacionadas al curtido de cuero [34] y Pérez *et al* (2015) midieron concentraciones de Mg entre 0.4 y 1.6 % que probablemente están relacionadas con la industria del petróleo en la cuenca de los ríos Aguarico, Napo y Esmeraldas en Ecuador [6]. Las concentraciones de Ca y Mg en la subcuenca del río Guayllabamba se encuentran dentro del rango de los resultados presentados en los estudios previamente mencionados; por lo tanto, podrían estar relacionadas a fuentes antropogénicas. En la Figura 3 se observa que alrededor de los ríos de la subcuenca Guayllabamba se realizan varias actividades relacionadas con la producción animal, industria alimenticia, fabricación de productos de hormigón, carbonatos y cemento, elaboración de pinturas, tintes y fabricación de textiles que podrían contribuir con las elevadas concentraciones de Ca medidas en los ríos Machángara, Monjas, y San Pedro. Además, se evidencia que la producción de cultivos, hortalizas y florícolas es la actividad predominante en la subcuenca del río Guayllabamba por lo que es posible que la escorrentía de los suelos agrícolas ricos en fertilizantes podrían ser la fuente de Ca y Mg en los sedimentos. En la Figura 4 se presentan los caudales medios mensuales en la estación del río San Pedro durante el periodo 2011-2014, donde se puede observar que los caudales son mayores durante la época lluviosa, periodo en el que se realizó la campaña de muestreo (enero-marzo); por lo tanto, se justifica que el arrastre fluvial dado principalmente durante los meses lluviosos puede contribuir a aumentar las concentraciones de Ca y Mg en los sedimentos. Finalmente, no existe evidencia de actividades industriales cerca del río Mindo por lo que las elevadas concentraciones de Ca y Mg podría atribuirse a fuentes naturales propias de la zona estudiada. Las concentraciones de Ca generalmente aumentan de forma natural como resultado del aumento de tiempo de contacto entre el agua y el suelo o la roca [39]. De manera similar,

durante la meteorización química el Mg es liberado por disolución de fuentes de carbonato y silicato [40]; por lo que las corrientes que drenan la piedra caliza y otras rocas ricas en carbonato probablemente poseen altas concentraciones de Mg [39].

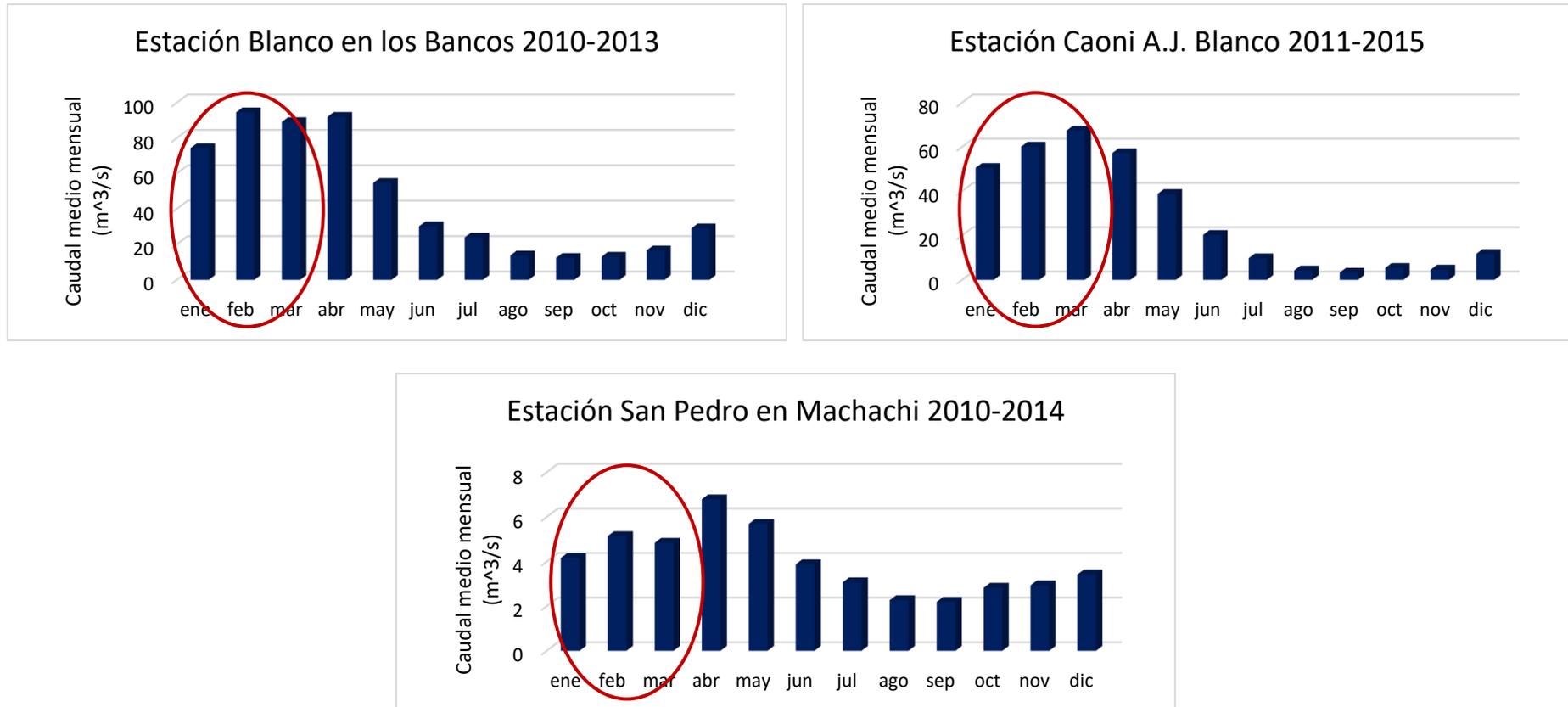


Figura 4. Caudales medios mensuales en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ medidos en la estación del Río Blanco (2010-2013), Río Caoni (2011-2015) y Río San Pedro (2010-2014). Los meses enmarcados en rojo corresponden a la época de muestreo. Datos obtenidos del INAMHI en abril 2018.

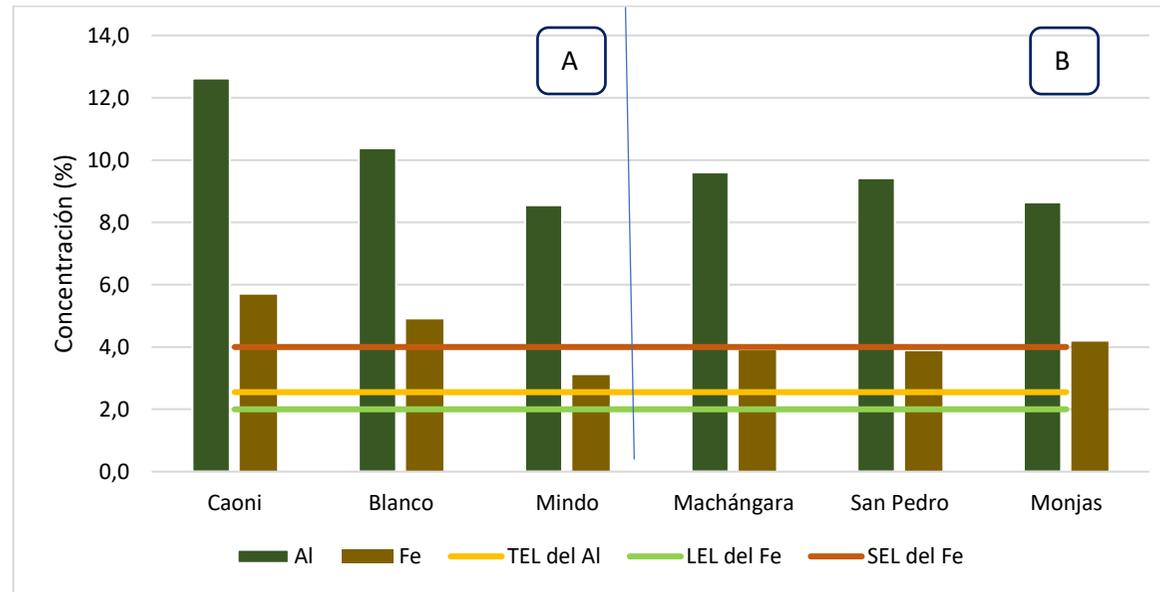


Figura 5. Concentración de Al y Fe (en %) en los seis ríos evaluados en la provincia Pichincha en la subcuenca del río Blanco (A) y en la subcuenca del río Guayllabamba (B) en comparación con los niveles guías de la EPA 905-R96-008 (TEL) y Guías para la Protección y el Manejo de la Calidad de los Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá (LEL y SEL).

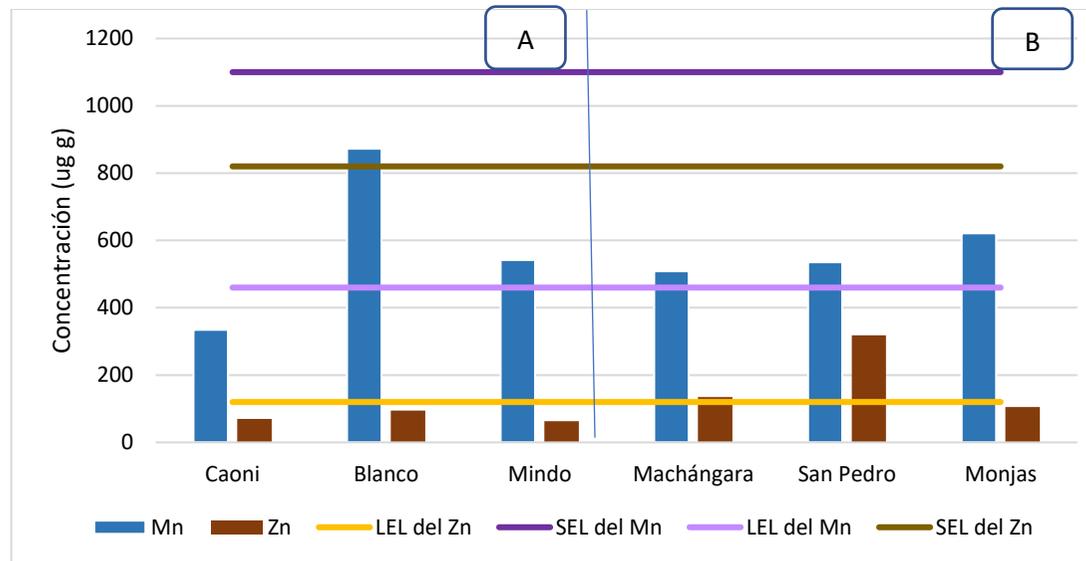


Figura 6. Concentración de Mn y Zn (en $\mu\text{g g}^{-1}$) en los seis ríos evaluados en la provincia Pichincha en la subcuena del río Blanco (A) y en la subcuena del río Guayllabamba (B) en comparación con las Guías para la Protección y el Manejo de la Calidad de los Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá (LEL y SEL).

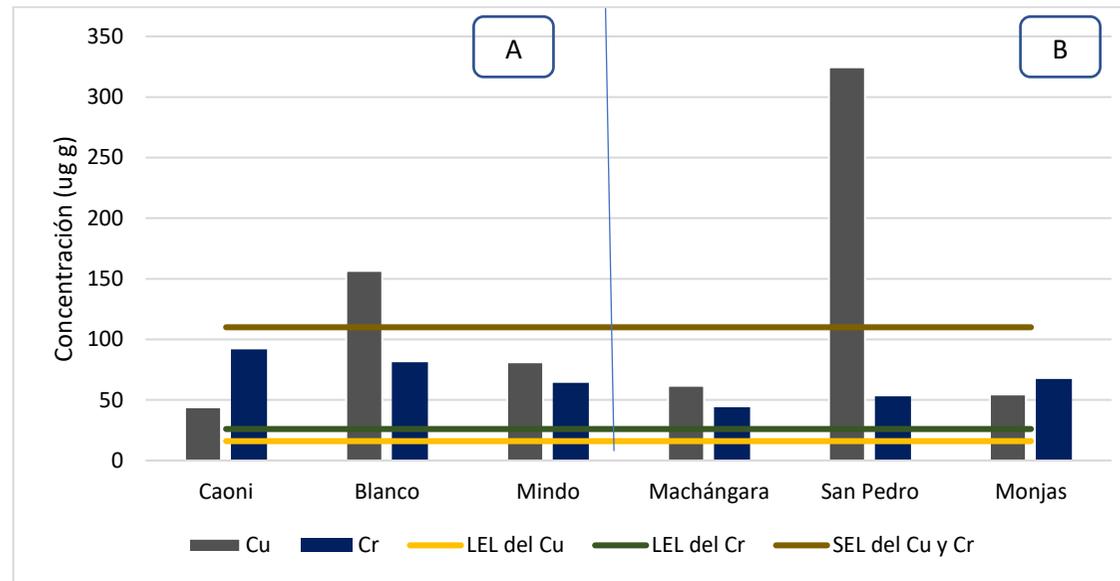


Figura 7. Concentración de Cu y Cr (en $\mu\text{g g}^{-1}$) en los seis ríos evaluados en la provincia Pichincha en la subcuenca del río Blanco (A) y en la subcuenca del río Guayllabamba (B) en comparación con las Guías para la Protección y el Manejo de la Calidad de los Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá (LEL y SEL).

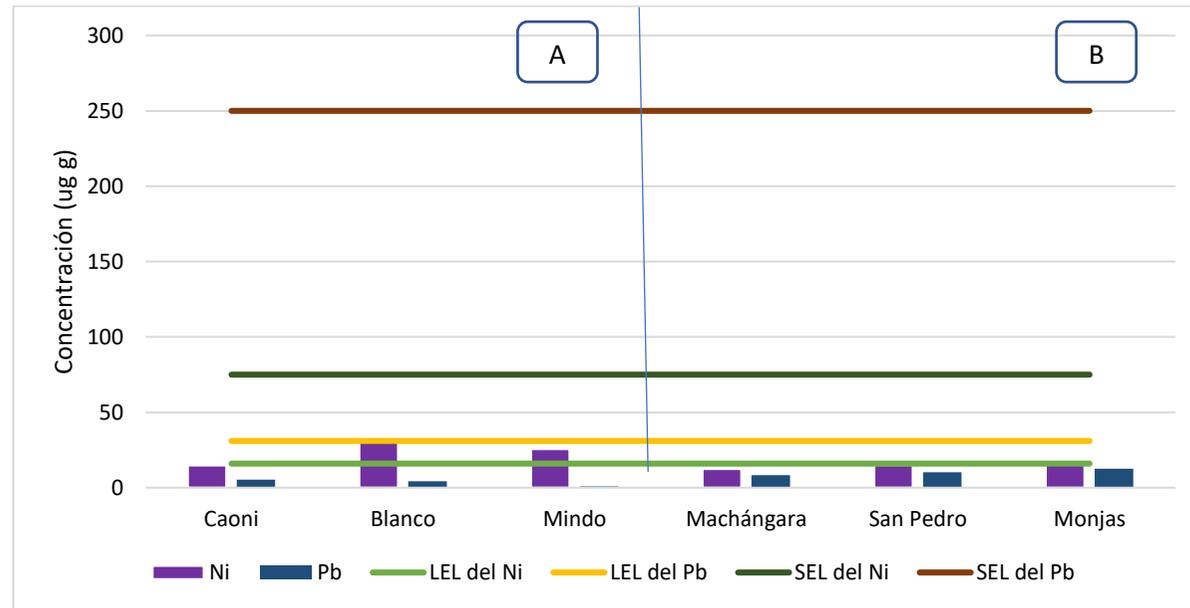


Figura 8. Concentración de Ni y Pb (en $\mu\text{g g}^{-1}$) en los seis ríos evaluados en la provincia Pichincha en la subcuenca del río Blanco (A) y en la subcuenca del río Guayllabamba (B) en comparación con las Guías para la Protección y el Manejo de la Calidad de los Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá (LEL y SEL).

3.3. Elementos traza

Los elementos traza analizados en este estudio son Ba, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V y Zn. De estos elementos, el Pb está dentro de los límites de bajo efecto (LEL) de las normas canadienses [15] en los 6 ríos analizados en este estudio (Tabla 2 y Figura 8). En la subcuenca del río Blanco las concentraciones varían entre 0.93 y 5.28 $\mu\text{g g}^{-1}$, mientras que la subcuenca Guayllabamba presenta concentraciones superiores que oscilan entre 8.28 y 12.53 $\mu\text{g g}^{-1}$. Por lo tanto, las concentraciones de Pb en los ríos Machángara, Monjas y San Pedro podrían estar influenciadas por las industrias dedicadas a la elaboración de pinturas y producción de cultivos presentes a lo largo de la subcuenca Guayllabamba (Figura 3 y Tabla 3). Además, la escorrentía urbana y agrícola predominante durante la temporada lluviosa (periodo en el que se realizó la campaña de muestreo) podría contribuir con el aumento de las concentraciones de Pb en esta subcuenca [41]; [42].

En la subcuenca del río Blanco, el Zn presenta concentraciones que oscilan entre 62.99 y 94.20 $\mu\text{g g}^{-1}$. Dichas concentraciones están dentro de los niveles de bajo efecto LEL de las guías canadienses [15] (Tabla 2 y Figura 6). Además, el río Blanco presenta concentraciones de Mn y Ni que exceden el LEL [15] por factores 1.90 y 1.94 mientras que en el río Mindo estos metales superan la norma por factores 1.18 y 1.60, respectivamente. Adicionalmente, se encontraron concentraciones de Cr oscilando entre 64 y 91.75 $\mu\text{g g}^{-1}$, en los tres ríos en las zonas no pobladas (Tabla 2 y Figura 7). Estas concentraciones superan el nivel de bajo efecto LEL (26 $\mu\text{g g}^{-1}$) [15] por factores 3.53 en el río Caoni, 3.12 en el río Blanco y 2.46 en el río Mindo. Por último, en los ríos Caoni y Mindo las concentraciones de Cu fueron mayores al LEL [15] por factores 2.74 y 5.07 mientras que el río Blanco presentó concentraciones de Cu superiores al SEL [15] por un factor 1.42 (Tabla 2 y Figura 7).

Las concentraciones de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn se encuentran dentro de los rangos reportados por la literatura (Tabla 4). En cuanto a la influencia antropogénica, no se evidencia la presencia de industrias en los alrededores de la subcuenca del río Blanco (Figura 3) por lo que las concentraciones de Cr, Cu, Mn, Ni y Zn en estos ríos podrían provenir de fuentes naturales. El Cr (III) se encuentra de forma natural en el aire, suelo, sedimentos, agua y materiales biológicos; además, en estudios recientes se ha encontrado la presencia de Cr (VI) de origen natural en aguas subterráneas y superficiales [43]. El Cu también se presenta en la naturaleza formando diferentes minerales como la calcopirita, covelita y malaquita [39]. De igual forma, el Mn es un metal traza natural que se encuentra comúnmente en el medio ambiente, es el doceavo elemento más abundante en la corteza terrestre presente en rocas, suelos, sedimentos, agua y alimentos [44]. Asimismo, las concentraciones de Ni podrían atribuirse a fuentes naturales incluyendo polvo arrastrado por el viento, meteorización de rocas y suelos, e incendios forestales [45] y el Zn podría provenir de la erosión del suelo y las rocas que típicamente tienen una concentración en el rango 10 y 300 $\mu\text{g g}^{-1}$ [46] (Tabla 3). Adicionalmente, en la literatura se ha encontrado la presencia de Cr, Mn, Ni y Zn en las cenizas volcánicas. Por ejemplo, Canion *et al* (2012) en su estudio sobre la determinación de elementos traza en las cenizas volcánicas provenientes de la erupción de Mount Merapi en 2010 en Indonesia encontraron Cr, Mn, Ni y Zn en concentraciones 5.90, 1 048, 2.62 y 106 $\mu\text{g g}^{-1}$ [47]. Por tal motivo, los lahares, lodos volcánicos y cenizas que afloran en los ríos Blanco, Caoni y Míndo [21] podrían estar relacionados con el origen natural de Cr, Mn, Ni y Zn en esta subcuenca.

Por otra parte, en la subcuenca del río Guayllabamba las concentraciones de Mn y Cr (Tabla 2) son mayores al nivel de bajo efecto LEL [15] por factores 1.11 y 1.69 en el río

Machángara; 1.16 y 2.04 en el río San Pedro; y 1.35 y 2.59 en el río Monjas, respectivamente (Figura 6 y Figura 7). En comparación con la literatura, en la cuenca del río Santiago en Ecuador se encontraron concentraciones similares de Mn y Cr, 933 y 49 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente (Tabla 4) relacionadas con actividades agrícolas, deforestación y aguas residuales sin previo tratamiento [14]; por tanto, el Mn y Cr en la subcuenca Guayllabamba podrían estar relacionados con otras fuentes antropogénicas. La industria del cuero es una fuente importante de Cr en los hidrosistemas. Adicionalmente, el Zn en el río San Pedro supera el LEL [15] por un factor 2.65; y el Cu [15] del SEL por un factor 2.95 (Figura 6 y Figura 7). De manera similar, el río Machángara tiene una concentración de Zn 1.12 veces mayor al límite establecido por las guías ambientales canadienses [15], y una concentración de Cu 3.86 veces superior al LEL [15]. Por último, el río Monjas presenta concentraciones de Ni y Cu superiores al límite máximo permisible canadiense [15] por factores 1.10 y 3.40, respectivamente (Figura 7 y Figura 8). Comparando con la literatura, en el río Zarka, Choapa, Acre, Santiago y en el reservorio Itupararanga (Tabla 4) se reportan concentraciones de Zn, Cu y Ni, relacionadas con actividades humanas. Dichas concentraciones son similares a las encontradas en los ríos en la subcuenca del río Guayllabamba; por lo tanto, el Zn, Cu y Ni en las zonas pobladas estudiadas podrían provenir de fuentes antropogénicas.

En la Figura 3 se observa la presencia de actividades relacionadas a la producción de cultivos en las áreas pobladas de Pichincha. El Zn, Cu y Mn son utilizados como nutrientes esenciales para aumentar el rendimiento y calidad de los cultivos [48] [49] [50]; por tal motivo, durante la época lluviosa (periodo en el que se realizó el muestreo), la escorrentía agrícola podría contribuir con las concentraciones del Zn, Cu y Mn en los sedimentos de los ríos Machángara, Monjas y San Pedro. Adicionalmente, existen industrias que realizan actividades como la elaboración de pinturas, fabricación de

textiles, producción animal, y ensamblaje de vehículos a lo largo de la subcuenca del río Guayllabamba (Figura 3) que podrían haber contribuido con las concentraciones de Cr, Cu, Ni y Zn reportadas en este estudio. No obstante, cabe recalcar que en la Figura 3 se presentan solo aquellas industrias regularizadas de Pichincha que realizan descargas a los cauces de agua; por tanto, hay la posibilidad de que existan otras industrias no regularizadas, de las cuales no se dispone información, que puedan estar influenciando en las concentraciones de los metales en la subcuenca del río Blanco y en la subcuenca del río Guayllabamba.

En la Figura 9 se presentan las concentraciones de Mn, Ba, V, Zn y Cu y en la Figura 10 las concentraciones de Cr, Ni, Pb y Mo, ilustradas en forma de barras, en los puntos de muestreo de los seis ríos analizados en Pichincha. De forma general, el Mn presenta una distribución similar en los tres ríos de la subcuenca Guayllabamba y en el río Mindo perteneciente a la subcuenca del río Blanco; no obstante, en el río Blanco se presentan las concentraciones de Mn más altas ($872.40 \mu\text{g g}^{-1}$) y en el río Caoni las concentraciones más bajas ($334.67 \mu\text{g g}^{-1}$) (Figura 9). Además, el Cr y el Ni se encuentran en mayores concentraciones en la subcuenca del río Blanco en comparación con la subcuenca del río Guayllabamba (Figura 10). Por lo tanto, se puede concluir que las concentraciones de Mn, Cr y Ni en los seis ríos evaluados podrían provenir principalmente de fuentes naturales. Las fuentes geogénicas de estos elementos generalmente se consideran mucho más importantes que las antropogénicas en el medio ambiente [39]. Por otra parte, el Zn y Pb presentan concentraciones superiores en la subcuenca del río Guayllabamba en comparación con la subcuenca del río Blanco (Figura 9 y Figura 10). Por lo tanto, se puede concluir que las concentraciones de Zn y Pb en la subcuenca del río Guayllabamba podrían estar influenciadas por las actividades industriales presentes en la zona de estudio. Por último, se encontraron concentraciones de Cu más altas en el río San Pedro mientras

que en el resto de ríos las concentraciones de Cu son similares; por ende, el Cu podría proceder de fuentes naturales principalmente; sin embargo, en el río San Pedro podría estar influenciado por actividades antropogénicas como el uso del Cu como un micronutriente esencial para la producción de cultivos.

En cuanto al Ba, Mo, Ti y V, las guías ambientales canadienses [15] no presentan valores máximos permisibles para estos elementos. Las concentraciones de Ba en la subcuenca del río Blanco varían en un rango entre 218.76 y 603.48 $\mu\text{g g}^{-1}$ mientras que en la subcuenca Guayllabamba las concentraciones oscilan entre 505.71 y 555.03 $\mu\text{g g}^{-1}$. Estas concentraciones se encuentran dentro del rango encontrado de Ba en estudios de la literatura (Tabla 4). Por ejemplo, en el río Zarka en Jordan y en el río Buriganga en Bangladesh se reportan concentraciones de Ba de 454 y 459 $\mu\text{g g}^{-1}$ [33], [34], respectivamente relacionadas con las industrias presentes en las zonas. Los compuestos de Ba son utilizados para la elaboración de pintura [51]; por tanto, la industria de pinturas presente en la cercanía del río Machángara (Figura 3) podría influenciar en los valores encontrados de Ba en la subcuenca del río Guayllabamba. No obstante, las concentraciones de Ba son similares en la subcuenca del río Blanco y subcuenca Guayllabamba, siendo el río Blanco aquel que presenta mayores concentraciones de Ba (603.48 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Tabla 2 y Figura 9). Por tanto, este elemento podría provenir principalmente de la meteorización de las rocas y minerales en las zonas de estudio [51]. Por otra parte, el Mo varía entre 0.82 y 2.39 $\mu\text{g g}^{-1}$ en la subcuenca del río Blanco mientras que en la subcuenca Guayllabamba, los ríos San Pedro y Monjas presentan concentraciones menores al límite de cuantificación y el río Machángara presenta una concentración de Mo de 0.30 $\mu\text{g g}^{-1}$. Estas concentraciones se encuentran dentro de los rangos indicados en la literatura (Tabla 4). En el caso del río Choapa en Chile (en zonas sin intervención humana) se encontraron concentraciones de Mo en el rango 0.15 y 10 $\mu\text{g g}^{-1}$.

g^{-1} [52]. Además, en las Guías Canadienses sobre la Calidad del Agua para la Protección de la Vida Acuática se reporta que Webb *et al* (1968) encontró que los sedimentos en los ríos contienen una concentración promedio de Mo de $2 \mu\text{g g}^{-1}$ [53]; por lo tanto, el Mo podría provenir primordialmente de fuentes naturales en las zonas de estudio. El Ti presentó concentraciones entre $3\ 137.93$ y $5\ 626.68 \mu\text{g g}^{-1}$ y el V concentraciones en el rango 112.19 y $191.99 \mu\text{g g}^{-1}$ en la subcuenca del río Blanco, mientras que en la subcuenca Guayllabamba el Ti varió entre 4201.84 y $4368.81 \mu\text{g g}^{-1}$ y el V osciló entre 120.14 y $148.80 \mu\text{g g}^{-1}$. Estas concentraciones se encuentran dentro del rango presentado en la literatura (Tabla 4). Por ejemplo, en el río Buriganga se reportan concentraciones de Ti de $2\ 700 \mu\text{g g}^{-1}$ relacionadas con la curtiembre; y en el río Jordan, el V tiene concentraciones de $117 \mu\text{g g}^{-1}$ influenciadas por actividades industriales. Por tal motivo, las concentraciones de Ti y V en los sedimentos de los ríos evaluados en zonas pobladas podrían estar relacionadas a actividades humanas. El Ti podría provenir de la industria de pintura [39] cercana al río Machángara (Figura 3) y el V podría provenir del alto tráfico de la zona urbana [39]. Sin embargo, el Ti y V presentan una tendencia de distribución independientemente del río evaluado; es decir, que las concentraciones son similares en los seis ríos evaluados (Figura 2 y Figura 9). Por lo tanto, se puede concluir que el Ti y V podrían estar asociados principalmente con fuentes naturales. En los sedimentos de los ríos una gran proporción de Ti se mantiene en minerales tales como rutilo, ilmenita y esfeno los cuales son insolubles [39]. De igual forma, el vanadio pese a ser un elemento traza es relativamente abundante y se encuentra presente en una gran variedad de minerales incluyendo vanadinita, carnotita y patronita [39].

Tabla 3. Porcentaje de muestras que sobrepasan los niveles LEL y SEL de los elementos presentes en las Guías para la Protección y el Manejo de la Calidad de los Sedimentos Acuáticos en Ontario, Canadá; y las posibles fuentes de dichos metales.

Elementos que están en la normativa	Porcentaje de muestras que sobrepasan la norma LEL/SEL	Fuentes probables
Al	*100	Meteorización de las rocas y minerales, silicatos y carbonatos en las arcillas, cenizas volcánicas.
Cu	100/33	Presente en la naturaleza formando diferentes minerales. Micronutriente esencial en la producción de cultivos.
Cr	100/0	Erosión de rocas que contienen cromo y pueden ser redistribuidos por erupciones volcánicas.
Fe	100/50	Óxidos de hierro y otros minerales en la naturaleza, cenizas volcánicas.
Mn	83/0	Rocas, suelos, sedimentos, agua y alimentos. Presente en forma de óxidos, carbonatos y silicatos en la naturaleza; emisiones volcánicas.
Ni	50/0	Polvo arrastrado por el viento, meteorización de rocas y suelos, incendios forestales, cenizas volcánicas.
Pb	0/0	Desgaste pintura urbana, industrias de pintura, escorrentía agrícola y urbana.
Zn	33/0	Industria de pintura, industria textil, escorrentía agrícola y urbana, cenizas volcánicas.

* TEL de las Guías ARCS de la EPA 905-R96-008.

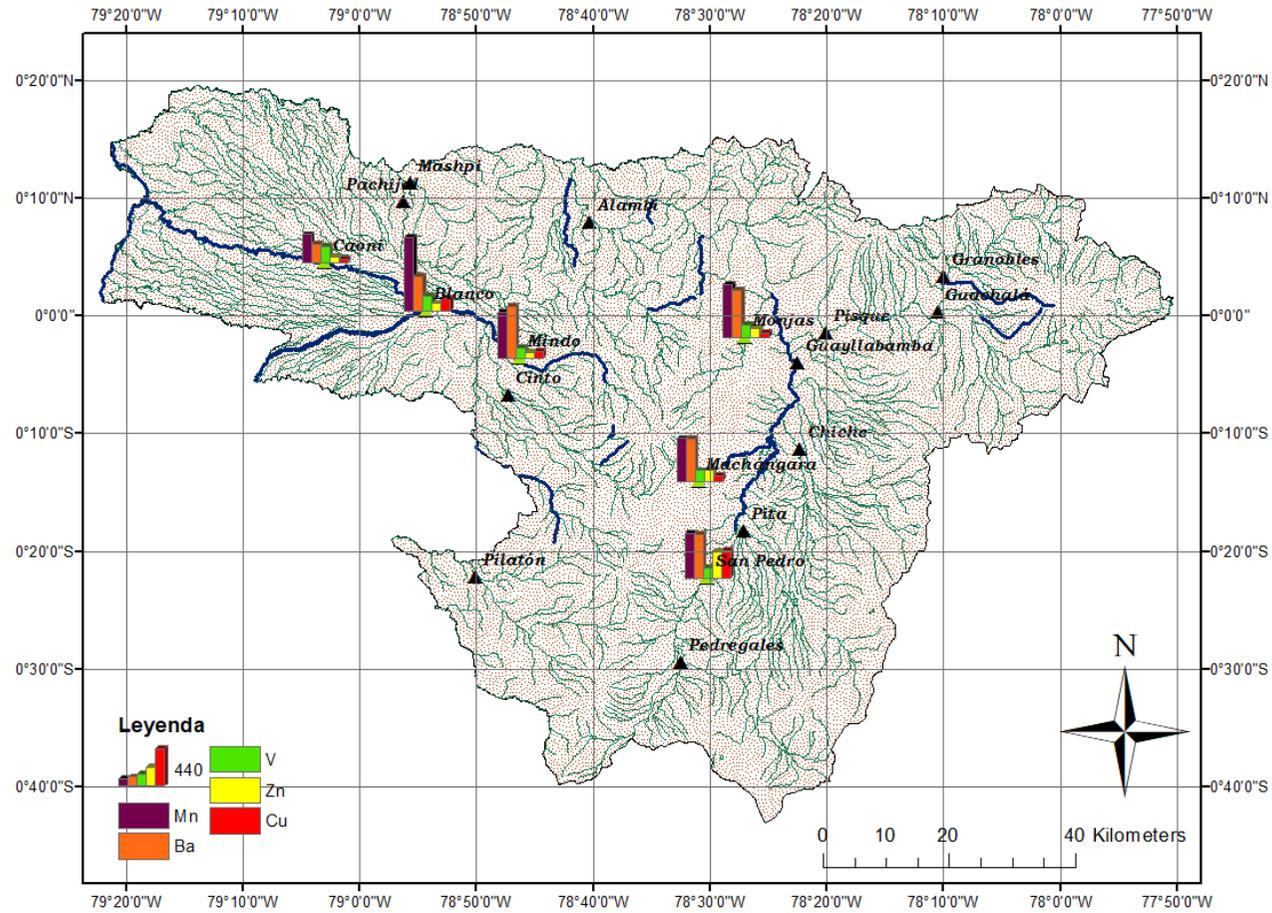


Figura 9. Concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$ de Mn, Ba, V, Zn y Cu ilustrado en forma de barras, en los puntos de muestreo de los seis ríos analizados en Pichincha.

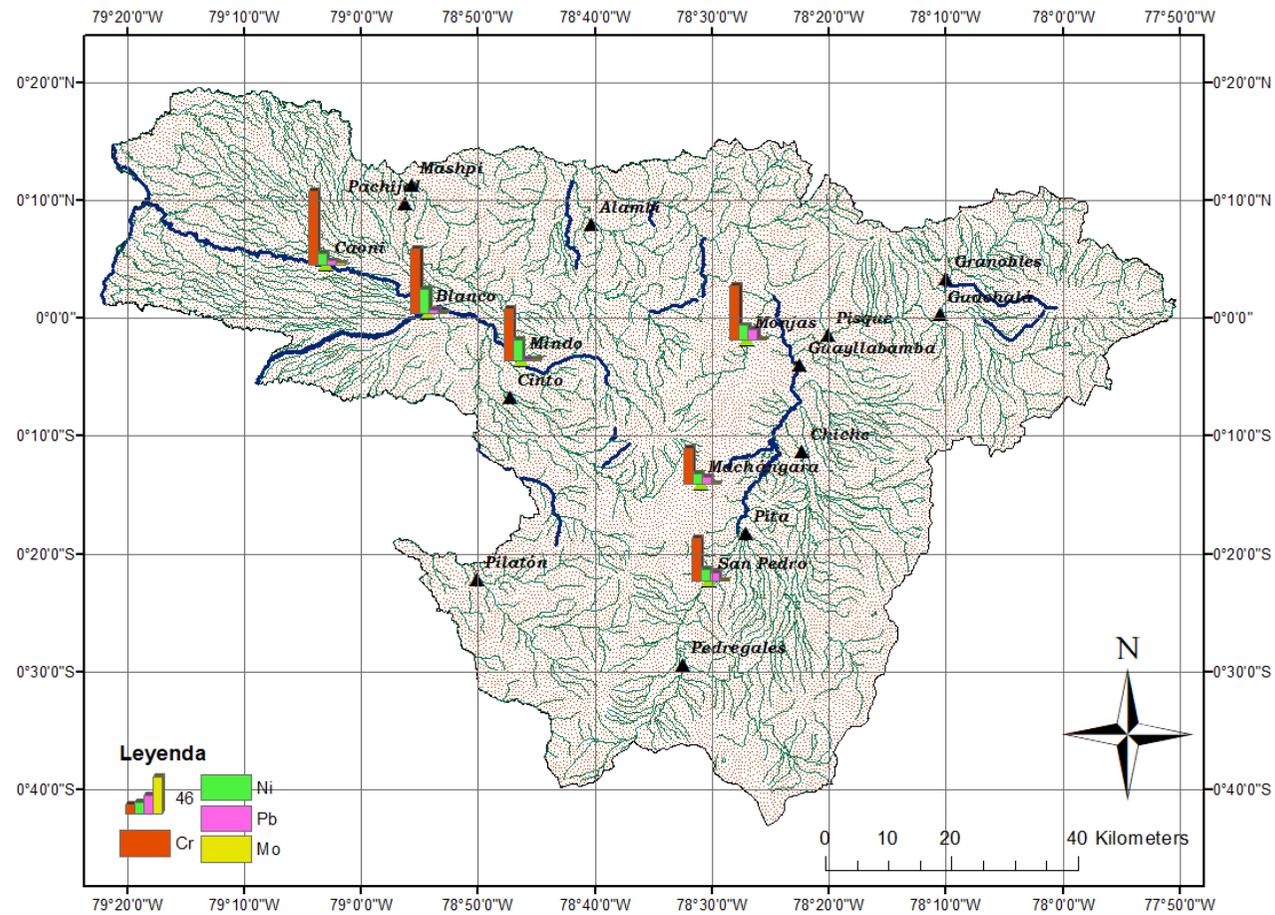


Figura 10. Concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cr, Ni, Pb y Mo ilustrado en forma de barras, en los puntos de muestreo de los seis ríos analizados en Pichincha.

Tabla 4. Rangos de concentración de los metales encontrados en el presente estudio en comparación con otros estudios de investigación de la literatura. Las concentraciones están expresadas en $\mu\text{g g}^{-1}$ para los elementos traza y en % para los elementos mayores.

Río o Cuenca	País	Al (%)	Ba	Ca (%)	Cr	Cu	Fe (%)	Mg (%)	Mo	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
Este estudio															
Subcuenca río Blanco	Ecuador	8.6-12.6	218.76-603.48	1.2-4	64-91.75	43.92-156.48	3.1-5.7	0.7-1.2	0.82-2.39	334.67-872.40	14.74-31.10	0.93-5.28	3137.93-5626.68	112.29-191.99	62.99-94.20
Subcuenca río Guayllabamba	Ecuador	8.6-9.6	505.71-555.03	3.7-3.9	44.05-67.23	54.45-324.53	3.9-4.2	1.4	0.30	508.57-621.32	12.43-15.04	8.28-12.53	4201.84-4368.81	120.14-148.80	104.77-318.30
LEL/SEL	Canadá	*2.55			26/110	16/110	2/4			460/1100	16/75	31/250			120/820
Literatura															
Cuenca río Aguarico, Napo y Esmeraldas [6]	Ecuador	4.5-8.2					2.5-4.9	0.4-1.6		430-1280					
Río Zarka [33]	Jordan	3.1	454		90		2.9			613				117	540
Río Buriganga [34]	Bangladesh	6.2	459	1.5	205	1.95	2.2			486		13	2700	55	68
Río Shavoor [37]	Irán			1.2-1.9		21.56-34.01	1.9-2.5			482.4-512.7	41.19-47.52				48.12-62.43
23 ríos [54]	EE.UU	4.2-11.8		0.6-12.4			2.7-7.3	0.5-1.9		500-4400					
Río Acre [38]	Brasil	0.84-1.51		0.4-0.7	10.10-16.19	15.01-32.96	2.2-3.8	0.2-0.4		580.81-1231.77	15.86-25.20	10.32-20.19	0.82-23.49	18.73-28.90	49.28-78.64
Río Choapa [52]	Chile	0.7-1.6			62.9-196.2	42.4-4814.1	2.2-3.5		<0.15-10	356.8-1671.6	38-112.6	4.5-17			32.8-91
Reservorio Itupararanga [55]	Brasil				34.5-148	0.9-26.7					0.13-20.1	0.135-33.3			
Río Santiago[14]	Ecuador				49	102	51000			933	31	5.6			89

* TEL de las guías ARCS de la EPA 905-R96-008 [15].

4. Conclusiones

En el presente estudio se determinaron las concentraciones de elementos mayores y traza en los sedimentos de tres ríos de la subcuenca del río Blanco en zonas no pobladas y tres ríos de la subcuenca del río Guayllabamba en zonas pobladas en la provincia Pichincha, provincia de la capital del Ecuador. El Al, Cu, Cr y Fe superaron las normas ambientales canadienses con respecto al nivel de bajo efecto en el 100% de las muestras evaluadas; mientras que el Mn, Ni y Zn excedieron las guías canadienses en el 83, 50 y 33% de las muestras, respectivamente. Adicionalmente, los elementos mayores Al y Fe están relacionados a fuentes naturales mientras que las concentraciones de Ca y Mg en la subcuenca Guayllabamba parecen estar influenciadas por las actividades antropogénicas de la zona de estudio como las actividades de producción de cultivos, fábricas de carbonatos y cemento, fábricas de pintura e industria textil. En cuanto a los elementos traza, el Ba, Cr, Mn, Mo, Ni, Ti, y V podrían provenir principalmente de fuentes naturales mientras que el Zn y el Pb podrían estar relacionados con las actividades humanas como las actividades agrícolas o industriales (elaboración de pintura) en la subcuenca Guayllabamba. Además, el Cu podría estar asociado al origen natural; sin embargo, en el río San Pedro podría estar influenciado por el uso de este elemento como micronutriente esencial para la producción de cultivos. Finalmente, los ríos Machángara, San Pedro y Monjas, pertenecientes a la subcuenca Guayllabamba, son aquellos ríos que presentan mayor concentración en Ca, Mg, Zn y Pb; el Pb siendo un metal tóxico que podría afectar a la salud de los ecosistemas acuáticos. Por último, con el objetivo de mejorar la calidad de estos ríos, se recomienda desarrollar regulación ambiental para la calidad de los sedimentos en Ecuador tomando como referencia las guías internacionales; también fortalecer el control y monitoreo de las industrias contaminantes mediante el trabajo conjunto de los municipios y la Secretaría del Ambiente; y establecer conexiones entre la

Universidad San Francisco de Quito y la Secretaría del Ambiente para la facilitación de información destinada al desarrollo de investigación.

Agradecimientos

Agradezco a mis padres, hermana, familia y amigos que me han brindado su apoyo incondicional a lo largo de mi carrera universitaria. Del mismo modo, a mis profesores de la carrera de Ingeniería Ambiental, a Valeria Ochoa, Laurence Maurice, René Parra, Esteban Tamayo y Natalia Carpintero por su colaboración en el desarrollo del presente estudio.

Por último, extiendo grandes agradecimientos a la Secretaría del Ambiente en especial al Ingeniero Rody Estrella por su comprensión y facilitación de información indispensable para el desarrollo de este estudio de investigación, al igual que al Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología.

Referencias Bibliográficas

- [1] L. Djordjević, N. Živković, L. Živković, y A. Djordjević, «Assessment of Heavy Metals Pollution in Sediments of the Korbevačka River in Southeastern Serbia», *Soil Sediment Contam. Int. J.*, vol. 21, n.º 7, pp. 889-900, oct. 2012.
- [2] F. P. Arantes, L. A. Savassi, H. B. Santos, M. V. T. Gomes, y N. Bazzoli, «Bioaccumulation of mercury, cadmium, zinc, chromium, and lead in muscle, liver, and spleen tissues of a large commercially valuable catfish species from Brazil», *An. Acad. Bras. Ciênc.*, vol. 88, n.º 1, pp. 137-147, feb. 2016.
- [3] R. Allen, «Major and Trace Element Geochemistry». [En línea]. Disponible en: http://rallen.berkeley.edu/teaching/F04_GEO302_PhysChemEarth/Lectures/lec6.pdf. [Accedido: 15-nov-2017].
- [4] J. Aguilar, C. Dorronsoro, J. Gómez, y E. Galán, «Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación». 1999.
- [5] F. Barraza *et al.*, «Distribution, contents and health risk assessment of metal(loid)s in small-scale farms in the Ecuadorian Amazon: An insight into impacts of oil activities», *Sci. Total Environ.*, vol. 622-623, pp. 106-120, may 2018.
- [6] C. G. Pérez Naranjo *et al.*, «Determinación de elementos mayores en sedimentos provenientes de zonas afectadas por actividades petroleras en Ecuador», *Av. En Cienc. E Ing.*, vol. 7, n.º 2, dic. 2015.
- [7] S. Tabari, S. S. S. Saravi, G. A. Bandany, A. Dehghan, y M. Shokrzadeh, «Heavy metals (Zn, Pb, Cd and Cr) in fish, water and sediments sampled form Southern Caspian Sea, Iran», *Toxicol. Ind. Health*, vol. 26, n.º 10, pp. 649-656, nov. 2010.

- [8] R. G. Cooper y A. P. Harrison, «The exposure to and health effects of antimony», *Indian J. Occup. Environ. Med.*, vol. 13, n.º 1, pp. 3-10, abr. 2009.
- [9] S. J. Mulware, «Trace elements and carcinogenicity: a subject in review», *3 Biotech*, vol. 3, n.º 2, pp. 85-96, abr. 2013.
- [10] Y. Saygi y S. A. Yiğit, «Heavy metals in Yeniçağa Lake and its potential sources: soil, water, sediment, and plankton», *Environ. Monit. Assess.*, vol. 184, n.º 3, pp. 1379-1389, mar. 2012.
- [11] E. A. M. Salah, T. A. Zaidan, y A. S. Al-Rawi, «Assessment of Heavy Metals Pollution in the Sediments of Euphrates River, Iraq», *J. Water Resour. Prot.*, vol. 04, n.º 12, pp. 1009-1023, 2012.
- [12] K. D. Bastami *et al.*, «Bioaccumulation and ecological risk assessment of heavy metals in the sediments and mullet *Liza klunzingeri* in the northern part of the Persian Gulf», *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 94, n.º 1-2, pp. 329-334, may 2015.
- [13] M. A. El Wahab, A. Melegy, y S. Helal, «Distribution and Enrichment of Heavy Metals in Recent Sediments of Safaga Bay, Egypt», *Mar. Georesources Geotechnol.*, vol. 29, n.º 4, pp. 364-375, oct. 2011.
- [14] M. Correa Cruz, M. Bolaños Ortega, E. Rebolledo Mosalve, D. Rubio Mihi, y E. Salinas Rodríguez, «ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE METALES EN AGUAS, SEDIMENTOS Y PECES EN LA CUENCA DEL RÍO SANTIAGO, PROVINCIA DE ESMERALDAS, ECUADOR», *Investig. Saberes*, vol. 4, n.º 2, pp. 32-42, ago. 2015.
- [15] «| Screening Quick Reference Tables (SQiRTs) - :9327 | National Ocean Service (NOS)». [En línea]. Disponible en: <https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/9327>. [Accedido: 24-abr-2018].
- [16] A. M. Mora *et al.*, «NIVELES DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO PUYANGO, ECUADOR», *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 32, n.º 4, pp. 385-397, nov. 2016.
- [17] A. Campaña, E. Gualoto, y V. Chiluisa-Utreras, «Evaluación físico-química y microbiológica de la calidad del agua de los ríos Machángara y Monjas de la red hídrica del distrito metropolitano de Quito», *Bionatura*, vol. 2, n.º 2, pp. 305-310, may 2017.
- [18] EPMAPS, «TERMINA LA CONSTRUCCIÓN DE PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES -PTAR- QUITUMBE – Bienvenido a EPMAPS». .
- [19] Gobierno de Pichincha, «Información General». [En línea]. Disponible en: <http://www.pichincha.gob.ec/pichincha/datos-de-la-provincia/95-informacion-general>. [Accedido: 24-abr-2018].
- [20] M. Vuille, R. S. Bradley, y F. Keimig, «Climate Variability in the Andes of Ecuador and Its Relation to Tropical Pacific and Atlantic Sea Surface Temperature Anomalies», *J. Clim.*, vol. 13, n.º 14, pp. 2520-2535, jul. 2000.
- [21] C. A. Quilumbaqui Cushcagua, «Determinación de la concentración de elementos mayores en dieciocho ríos de la provincia de Pichincha, Ecuador», 2017.
- [22] G. Morales, «Determination of trace metallic elements in surface water from 18 Rivers in Pichincha», Universidad San Francisco de Quito, 2017.
- [23] «Sistema Nacional de Información del Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca del Ecuador». [En línea]. Disponible en: <http://sipa.agricultura.gob.ec/>. [Accedido: 24-abr-2018].
- [24] National Institute of Standards & Technology, «Certificate of Analysis Standard Reference Material 1646a», *National Institute of Standards & Technology*, 2004. [En línea]. Disponible en: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/1646A.pdf>. [Accedido: 10-may-2018].
- [25] C. I. Adamu, T. N. Nganje, y A. Edet, «Major and trace elements pollution of sediments associated with Abandoned Barite Mines in parts of Oban Massif and Mamfe Embayment, SE Nigeria», *J. Geochem. Explor.*, vol. 151, pp. 17-33, abr. 2015.
- [26] E. S. Gurzau, C. Neagu, y A. E. Gurzau, «Essential metals—case study on iron», *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 56, n.º 1, pp. 190-200, sep. 2003.
- [27] ATSDR, «Aluminium. Potential for human exposure». [En línea]. Disponible en: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp22-c6.pdf>. [Accedido: 28-abr-2018].

- [28] J. Chen, J. Bouchez, J. Gaillardet, y P. Louvat, «Behaviors of Major and Trace Elements During Single Flood Event in the Seine River, France», *Procedia Earth Planet. Sci.*, vol. 10, pp. 343-348, 2014.
- [29] «Iron (Fe) - Chemical properties, Health and Environmental effects». [En línea]. Disponible en: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/fe.htm>. [Accedido: 29-abr-2018].
- [30] Organización Panamericana de la Salud, «Contaminación atmosférica por emisiones volcánicas», *Biblioteca virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental*. [En línea]. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd63/modulo4/cap3.pdf>. [Accedido: 11-may-2018].
- [31] «Red de Observatorios Vulcanológicos (ROVIG) - Instituto Geofísico - EPN». [En línea]. Disponible en: <http://www.igepn.edu.ec/red-de-observatorios-vulcanologicos-rovig>. [Accedido: 11-may-2018].
- [32] EPA, «Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Program», 1996. [En línea]. Disponible en: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/2000BT5U.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EP&Index=1995+Thru+1999&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C95thru99%5CTxt%5C00000006%5C2000BT5U.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL#>. [Accedido: 28-abr-2018].
- [33] J. Al-Jundi, «Determination of trace elements and heavy metals in the Zarka River sediments by instrumental neutron activation analysis», *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 170, n.º 1-2, pp. 180-186, sep. 2000.
- [34] U. Tamim *et al.*, «Elemental distribution of metals in urban river sediments near an industrial effluent source», *Chemosphere*, vol. 155, pp. 509-518, jul. 2016.
- [35] G. Zarazúa, S. Tejeda, P. Ávila-Pérez, L. Carapia, C. Carreño, y M. Balcázar, «Metal Content And Elemental Composition Of Particles In Cohesive Sediments Of The Lerma River, México», p. 10.
- [36] The Geological Society of London, «Geological Society - Chemical Weathering». [En línea]. Disponible en: <https://www.geolsoc.org.uk/ks3/gsl/education/resources/rockcycle/page3564.html>. [Accedido: 29-abr-2018].
- [37] A. R. Karbassi y M. Pazoki, «Environmental Qualitative assessment of rivers sediments», p. 8, 2015.
- [38] A. F. DUARTE y A. GIODA, «INORGANIC COMPOSITION OF SUSPENDED SEDIMENTS IN THE ACRE RIVER, AMAZON BASIN, BRAZIL», vol. 21, p. 13, 2014.
- [39] «Foregs Geochemical Atlas». [En línea]. Disponible en: <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>. [Accedido: 29-abr-2018].
- [40] E. T. Tipper, D. Calmels, J. Gaillardet, P. Louvat, F. Capmas, y B. Dubacq, «Positive correlation between Li and Mg isotope ratios in the river waters of the Mackenzie Basin challenges the interpretation of apparent isotopic fractionation during weathering», *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 333-334, pp. 35-45, jun. 2012.
- [41] G. T. Haar, «Lead in the environment - origins, pathways and sinks», *Environ. Qual. Saf. Suppl.*, vol. 2, pp. 76-94, 1975.
- [42] Department of Environmental Quality, «DEQ - How Does Lead Affect Our Environment?», *Department of Environmental Quality, State of Michigan*. [En línea]. Disponible en: https://www.michigan.gov/deq/0,4561,7-135-3307_29693_30031-90418--,00.html. [Accedido: 12-may-2018].

- [43] E. Rifkin, P. Gwinn, y E. Bouwer, «Chromium and Sediment Toxicity», p. 5.
- [44] D. Milatovic, R. C. Gupta, Z. Yin, S. Zaja-Milatovic, y M. Aschner, «Chapter 34 - Manganese», en *Reproductive and Developmental Toxicology*, San Diego: Academic Press, 2011, pp. 439-450.
- [45] M. Cempel y G. Nickel, «Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology», p. 8.
- [46] International Zinc Association, «Zinc in the Environment», 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.zinc.org/environment/>. [Accedido: 13-may-2018].
- [47] Canion, «Trace analysis of Indonesian volcanic ash using thermal and epithermal neutron activation analysis», *ResearchGate*.
- [48] R. Sayed, M. Shahsavari, y M. Rezaei, «A General Overview On Manganese (Mn) Importance For Crops Production», *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 5, n.º 9, pp. 1799-1803, 2011.
- [49] TDC Environmental, «Zinc Sources in California Urban Runoff», California Stormwater Quality Association, 2015.
- [50] Working Group on Monitoring and on Trends and Effects of y Substances in the Marine Environment (MIME), «Metals in sediment and biota: status and trend of copper burden», OSPAR Commission, 2016.
- [51] Pennsylvania Department of Health, «Fact sheet Barium». [En línea]. Disponible en: <http://www.health.pa.gov/MyHealth/EnvironmentalHealth/EnvironmentalFactSheets/Pages/Fact-sheet-Barium.aspx>. [Accedido: 08-may-2018].
- [52] S. V. Copaja, X. Molina, y R. Tessada, «DETERMINATION OF HEAVY METALS IN CHOAPA RIVER SEDIMENTS USING BCR SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE», *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 59, n.º 1, pp. 2353-2358, mar. 2014.
- [53] Canadian Council of Ministers of the Environment, Ed., *Canadian environmental quality guidelines*. Hull, QC: CCME, 1999.
- [54] D. E. Canfield, «The geochemistry of river particulates from the continental USA: Major elements», *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 61, n.º 16, pp. 3349-3365, ago. 1997.
- [55] S. A. Silva, J. E. Bevilacqua, y D. I. T. Fávaro, «MAJOR AND TRACE ELEMENTS ASSESSMENT IN SEDIMENT FROM ITUPARARANGA RESERVOIR, BY ACTIVATION ANALYSIS AND ICP OES», p. 10, 2011.

Anexos

Tabla 5. Localización de los 18 puntos de muestreo en los ríos de Pichincha.

Río	Coordenadas	Subcuenca
San Pedro	0°22'17.7"S 78°30'13.1"O	Guayllabamba
Monjas	0°01'48.5"S 78°26'57.4"O	Guayllabamba
Pita	0°18'16.3"S 78°27'03.6"O	Guayllabamba
Blanco	0°00'23.7"N 78°54'12.6"O	Blanco
Mindo	0°03'33.4"S 78°46'16.2"O	Blanco
Cinto	0°06'46.2"S 78°47'13.1"O	Blanco
Machángara	0°14'2''S 78°30'54''O	Guayllabamba
Chiche	0°11'20''S 78°22'16''O	Guayllabamba
Pisque	0°1'27''S 78°20'0''O	Guayllabamba
Pilatón	0°22'9''S 78°49'60''O	Blanco
Alambí	0°7'59''N 78°40'16''O	Guayllabamba
Caoni	0°4'31''N 79°2'60''O	Blanco
Mashpi	0°11'18.5''N 78°55'35.1''O	Guayllabamba
Pachijal	0°09'41.9''N 78°56'14.9''O	Guayllabamba
Guayllabamba	0°04'01.8''S 78°22'27.3''O	Guayllabamba
Granobles	0°03'18''N 78°9'53''O	Guayllabamba
Guachalá	0°0'19''N 78°10'28''O	Guayllabamba
Pedregales	0°29'26''S 78°32'25''O	Guayllabamba

Tabla 6. Porcentajes de recuperación (%) del CRM 1646a digerido por el método microondas, para el análisis de elementos mayores y traza por ICP-OES.

		Al	Ba	Co	Ni	As	Cu	Cd	Mn	V	Zn	Mo	Ti	Mg	Ca	Cr	Fe
Digestión 1	1	188.03	127.22	-587.11	-56.50	499.67	67.84	-6796.06	70.66	77.51	75.59	462.11	80.90	8.94	75.06	98.39	80.13
	2*	191.19	128.05	-591.87	-56.04	464.23	68.39	-6781.62	70.96	77.07	75.74	459.70	81.10	9.12	76.29	100.28	81.54
Digestión 2	1	168.83	124.99	-569.69	-43.95	404.83	45.04	-6501.57	78.88	85.85	79.35	443.11	88.47	8.27	81.78	120.01	87.68
	2*	168.63	128.07	-587.53	-43.85	352.83	45.56	-6678.15	79.44	86.20	79.42	426.31	88.20	8.37	83.28	120.13	88.38

* Se realizaron dos lecturas por cada CRM de digestión.

Tabla 7. Información sobre las 38 industrias regularizadas de Pichincha que realizan descargas directas a los cauces de agua en la subcuenca del río Guayllabamba. Datos proveídos por la Secretaría del Ambiente en abril 2018.

Nombre	*Actividad	Coordenadas	
		X	Y
ABSORPELSA S S.A	Fabricación de papel y sus derivados	774513	9968617
ALIMENTOS SNOB	Industria alimenticia	792904	9977122
ARBUSTA CIA LTDA (FINCA #3)	Producción de cultivos	797522	9989515
BELLAFLOR	Producción de cultivos	7919889	982864
BETHAPHARMA S.A.	Fabricación de fármacos y medicina	779571	9989190
A.C.N. CAMAL DEL NORTE	Industria alimenticia	787306	9987071
CERVECERÍA NACIONAL C.A.	Fabricación de bebidas	786743	9977190
DE RUITER	Producción de cultivos	778987	9960756
LA HOLANDESA	Industria alimenticia	792855	9977119
FLOR ETERNA SISA HUIÑAI S.A.	Producción de cultivos	9977728	779097
GRUPO ORO - GRANJA AVÍCOLA EL ÁGUILA	Producción animal	758639	10016323
GRUPO ORO- GRANJA AVÍCOLA PICAFLOR Y NANEGAL	Producción animal	758638	10016643
GRUPO ORO- GRANJA AVÍCOLA PICAFLOR Y NANEGAL	Producción animal	758368	10016417
GRUPO ORO- GRANJA AVÍCOLA PICAFLOR Y NANEGAL	Producción animal	796774	9981259
GRUPO ORO- PLANTA PROCESADORA DE CÁRNICOS Y PRODUCTORA DE ALIMENTOS BALANCEADOS	Industria alimenticia	796848	9980902
HACIENDA SANTA FE	Producción de cultivos	788653	9974250
HILSEA INVESTMENT LIMITED	Producción de cultivos	799147	9993111
HILSEA INVESTMENT LIMITED	Producción de cultivos	798509	9993565
HILSEA FINCA "LA MORA"	Producción de cultivos	798425	9991817
HILSEA INVESTMENT LIMITED	Producción de cultivos	799044	9992020

HORMIVALLE	Fábricas para elaboración de productos de hormigón, carbonatos y cemento	782728	9965124
HORMIVALLE	Fábricas para elaboración de productos de hormigón, carbonatos y cemento	783723	9965126
HORTALIZAS LA HUERTA	Producción de cultivos	797116	9989720
INCASA S.A.	Fabricación de papel y sus derivados	774502	9968601
INEXA - PLANTA SUR	Fábricas para elaboración de pinturas	780823	9976967
INEXA - PLANTA NORTE	Fábricas para elaboración de pinturas	781474	9978035
JAMES BROWN PHARMA CA.	Fabricación de fármacos y medicina	9976262	794601
FLORES LATITUD CERO	Producción de cultivos	797655	9993523
MARESA	Ensamblaje de carros	783361	9997903
MAYMOR S.A.	Industria alimenticia	796429	9966731
PLANTAS TECNICAS PLANTEC S.A.	Producción de cultivos	798384	9978298
PLANTAS TECNICAS PLANTEC S.A.	Producción de cultivos	798027	9978302
PAMBAFLOR S.A.	Producción de cultivos	790096	9962729
POFASA	Producción animal	9996701	783975
PLANTA DE AVES YARUQUÍ	Producción animal	793799	9977508
PLANTA DE EMBUTIDOS PIFO	Industria alimenticia	793799	9977508
TEXTIL ECUADOR	Fábrica de textiles	776807	9957921
UMCO S.A.	Fabricación productos del hogar	776334,80	9973675,60

*Categorización realizada tomando como referencia el Sistema Único de Información Ambiental (SUIA).