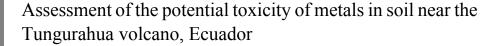
Articulo de investigación

Evaluación de la toxicidad potencial de metales en un suelo cercano al volcán Tungurahua, Ecuador





Jorge Alexander Briceño Carrasquel ¹ Daniela Paola Ávalos Espinoza¹ Carlos Humberto Aguas Changoluisa¹ Mónica del Pilar Silva Ordóñez²

iorbriceno@gmail.com

http://doi.org/10.26423/rctu.v11i2.821 Páginas: 46- 56

Resumen

La actividad del volcán Tungurahua en 2016 provocó caída de ceniza y episodios de lava, concentrándose principalmente en la región de Quero. Se evaluó el contenido total de metales y su biodisponibilidad en un suelo agrícola cercano a este volcán. El contenido total de metales se estimó mediante digestión ácida asistida con microondas y la biodisponilidad por extracción con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Los metales mayoritarios se midieron con absorción atómica de llama, mientras que los minoritarios con horno de grafito. El contenido total de Cd (0,13-0,22 mg/kg), Pb (1,3 2,5 mg/kg), Co (2,1-5 mg/kg), Ni (9,4-15,4 mg/kg), Cu (15,5-20,5 mg/kg) y Zn (27-36 mg/kg), estuvo por debajo de los valores establecidos en la normativa ecuatoriana. Mientras que, Sr (5,1-11,3 mg/kg), Mn (138-216 mg/kg), Fe (5 537-9 426 mg/kg), Mg (1 065-3 128 mg/kg) y K (79-147 mg/kg) fueron comparables a otros suelos volcánicos. En conclusión, los suelos estudiados no son potencialmente tóxicos para prácticas agrícolas respecto al contenido de metales.

Palabras clave: absorción atómica de llama, digestión ácida asistida con microondas, extracción con EDTA, horno de grafito.

Abstract

In 2016, the activity of the Tungurahua volcano caused ash fall and lava episodes, which were mainly concentrated in Quero. Total metal content and bioavailability were evaluated in an agricultural soil near this volcano. Total metal content was estimated by microwave-assisted acid digestion and bioavailable metals by EDTA extraction. Major metals were measured by flame atomic absorption and minor metals by graphite furnace. The total content of Cd (0.13-0.22 mg/kg), Pb (1.3-2.5 mg/kg), Co (2.1-5 mg/kg), Ni (9.4-15.4 mg/kg), Cu (15.5-20.5 mg/kg) and Zn (27-36 mg/kg) was below the values established in Ecuadorian regulations. In contrast, the contents of Sr (5.1-11.3 mg/kg), Mn (138-216 mg/kg), Fe (5537-9426 mg/kg), Mg (1065-3128 mg/kg) and K (79-147 mg/kg) were comparable to those of other volcanic soils. In conclusion, the soils studied are not potentially toxic for agricultural practices in relation to metal content

Keywords: flame atomic absorption, microwave-assisted acid digestion, EDTA extraction, graphite furnace.

Recepción: 05/08/2024 | Aprobación: 21/11/2024 | Publicación: 26/12/2024

[©]https://orcid.org/0000-0002-/184-3318
©https://orcid.org/0009-0004-2242-5373

https://orcid.org/0000-0001-8887-1553

¹Universidad Estatal de Bolívar UEB | Guaranda, Bolívar - Ecuador | CP 020103

²Universidad Técnica de Ambato UTA | Ambato, Tungurahua - Ecuador | CP 180207

1. Introducción

La evaluación de la actividad volcánica es importante para entender sus impactos tanto en los ecosistemas circundantes como en la salud humana. En octubre de 1999, tras 84 años de inactividad, el volcán Tungurahua, en Ecuador, inició un nuevo ciclo eruptivo. Este ciclo estuvo marcado por fases explosivas recurrentes de intensidad baja a moderada, que incluyeron, en ocasiones, episodios estrombolianos a subplinianos de mayor intensidad, además de explosiones de tipo vulcaniano [1]. Posteriormente, en 2016, el volcán Tungurahua generó ceniza y episodios de lava, afectando principalmente la región de Quero. Se ha reportado que estos episodios de actividad volcánica, que incluyeron la expulsión de partículas finas y gases, contenían tanto elementos esenciales como no esenciales para el crecimiento vegetal. No obstante, la acumulación excesiva de estos elementos esenciales puede ser tóxica, alterando los procesos fisiológicos de las plantas y afectando su desarrollo [2].

Al asentarse sobre la superficie del suelo, estas partículas modifican su composición química. La ceniza volcánica, abundante en elementos como manganeso, cobre, hierro, magnesio, potasio y zinc, puede acumular en el suelo nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas. Sin embargo, también introduce metales tóxicos como cadmio, plomo, cobalto, níquel y estroncio, que se acumulan en el suelo. A medida que estos metales se concentran, pueden alcanzar niveles perjudiciales tanto para los cultivos como para la salud humana [3]. La exposición a metales presentes en el polvo sedimentado, especialmente peligrosa para los niños, supone un riesgo para la salud debido a la potencial capacidad carcinogénica de varios metales, como el arsénico, el cadmio, el cromo y el níquel [4, 5]. Estos metales, clasificados como cancerígenos por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, pueden tener efectos tóxicos más graves cuando se combinan que cuando actúan de forma aislada [6].

Este proceso de deposición y mezcla de metales refleja la compleja interacción entre la actividad volcánica y la calidad del suelo de su entorno, lo cual señala la necesidad de dar seguimiento y gestionar adecuadamente estos cambios para proteger el ambiente y la agricultura local. Especialmente para el sector agrícola, que representa alrededor del 10 % del producto interno bruto de Ecuador y es una de las principales fuentes de empleo para más de dos tercios de la población económicamente activa de las zonas rurales [7]. El contenido total de metales en el suelo no siempre es un indicador preciso de su movilidad o biodisponibilidad, lo cual es importante determinar para evaluar los riesgos ambientales. Los metales en el suelo existen en diversas formas; algunas están fuertemente ligadas y son relativamente inmóviles, mientras que otras están poco asociadas y son fácilmente absorbidas por las plantas o filtradas hacia las aguas subterráneas. Por lo tanto, medir únicamente el contenido total de metales puede pasar por alto estas diferencias, lo que podría llevar a una evaluación inexacta del impacto ambiental [8].

Los marcos regulatorios internacionales para la evaluación de suelos contaminados han adoptado un enfoque basado en el riesgo, teniendo en cuenta la biodisponibilidad de los metales. No obstante, aún existe un debate sobre la definición precisa de biodisponibilidad, así como sobre la necesidad de estandarizar métodos que permitan una medición confiable. La biodisponibilidad, en términos de su contenido, se

refiere a la cantidad de metal presente en el suelo que se encuentra en formas y concentraciones accesibles para ser absorbidas por las raíces de las plantas durante su ciclo de vida. Por tanto, las fracciones biodisponibles de los metales dependen tanto de las propiedades del suelo como del comportamiento fisiológico de la planta [9]. La biodisponibilidad de los metales puede evaluarse mediante bioensayos o métodos químicos, siendo los bioensayos preferidos, ya que proporcionan una medición directa de la respuesta biológica y de la bioacumulación. Sin embargo, estos pueden resultar laboriosos, costosos y complejos debido a la diversidad de parámetros involucrados. En contraste, los métodos químicos son frecuentemente seleccionados ya que son menos costosos y permiten una medición directa de la fracción biodisponible del metal en el suelo [10].

Dentro de las estrategias propuestas para evaluar la biodisponibilidad de metales mediante métodos químicos se tiene:

- Extracción simple, con CaCl2 10 mM como agente extractante para los metales en formas intercambiables o fácilmente accesibles. Se ha demostrado una relación estrecha entre el contenido de Cd en las plantas y su concentración en el extracto de CaCl□, lo que ha permitido evaluar la interacción entre diferentes elementos, como Cd y Zn, durante el proceso de absorción por las plantas [11].
- Extracción secuencial de Tessier con disolventes específicos para liberar metales en diferentes formas químicas, como los intercambiables, asociados a carbonatos, óxidos de hierro y materia orgánica. Al analizar estas fracciones, se obtiene una visión detallada de la movilidad y el potencial impacto ecológico de los metales [12].
- El método estandarizado por la Oficina Comunitaria de Referencia, BCR. Este procedimiento consta de tres etapas: la primera extrae la fracción intercambiable con una solución de acetato de amonio, lo que permite identificar metales fácilmente disponibles; la segunda fracción, la reducible, utiliza bicarbonato de amonio como agente reductor para extraer metales asociados con óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso; y la tercera, la oxidable, emplea peróxido de hidrógeno como oxidante para extraer metales en formas ligadas a materia orgánica [13].
- La técnica pasiva in situ por Gradientes Difusivos en Películas Delgadas, DGT, consiste en un gel difusor que se coloca en contacto con el suelo o sedimento y un gel de captura que adsorbe los metales biodisponibles. Estos metales difunden debido al gradiente de concentración y luego se acumulan en el gel de captura, donde se adsorben en un agente atrapante específico. Al retirar el dispositivo después de un período de exposición se analiza el gel de captura y se determina la concentración de metales biodisponibles [14].
- Simulación de condiciones ambientales. Se han propuesto diferentes estrategias para este objetivo, investigadores han reportado un estudio en cuatro áreas mineras del suroeste de China, evaluando la biodisponibilidad de los metales mediante un tratamiento simulado de lluvia ácida fuerte [15].
- Extracción con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Este agente quelante forma complejos estables con metales, lo que facilita su disolución y extracción del suelo. Durante el proceso, se añade una solución de EDTA al suelo y se agita

para permitir que éste se una a los metales presentes. Después de un período de contacto, la mezcla se filtra para separar los sólidos de la solución que contiene los metales quelados. La concentración de metales en la solución filtrada se analiza para obtener información sobre su biodisponibilidad y potencial riesgo ambiental. Este método es especialmente útil en estudios de contaminación, ya que permite evaluar la fracción de metales que podría ser absorbida por las plantas o los organismos en el ecosistema [16, 17, 18]

Para comprender mejor los riesgos, es necesario complementar las mediciones del contenido total de metales con análisis que evalúen las formas químicas específicas de los metales en el suelo. Técnicas como la extracción secuencial o el uso de agentes quelantes, como el EDTA, pueden ayudar a identificar las fracciones biodisponibles o móviles de los metales [19]. Esta fracción biodisponible de los metales ingresan a las plantas a través del proceso de absorción, que constituye el primer paso para su incorporación en la cadena alimenticia. La acumulación de estos metales en las plantas dependerá de su trayectoria hacia las raíces. Los oligoelementos actúan como nutrientes necesarios para los cultivos, contribuyendo en cantidades mínimas al desarrollo de su ciclo vital, siempre que no excedan un umbral tóxico para la planta [20].

La concentración de metales pesados en organismos vivos es resultado de la bioacumulación. Estos metales tienen efectos perjudiciales para la salud, dañan órganos vitales y aumentan el riesgo de desarrollo de cáncer. Investigadores han identificado que el mercurio, el cadmio, el arsénico y el plomo son los elementos con mayor impacto en la salud. Por lo tanto, se requiere evaluar su concentración en los alimentos que podrían estar contaminados con estos metales [21, 22, 23]. Este estudio abordó la determinación del contenido total de metales y su biodisponibilidad en un suelo agrícola cercano al volcán Tungurahua, Quero-Ecuador, con miras a evaluar la calidad del suelo y su potencial toxicidad para los

productos agrícolas que ahí se cultivan.

2. Materiales y Métodos

El cantón Quero, ubicado en la provincia de Tungurahua, Ecuador (1° 22' 45.48" S, 78° 36' 25.2" W). Se caracteriza por su diversidad en términos de condiciones edafológicas y climáticas. Estas características juegan un papel importante en la bioacumulación de metales pesados en los rubros agrícolas que ahí se cultivan. La alta capacidad de adsorción de los suelos andisoles, combinada con la adecuada disponibilidad de agua y nutrientes, facilita la absorción de metales por las raíces de las plantas. Por otro lado, las variaciones en la temperatura y la precipitación influyen en la movilidad de estos metales, afectando su concentración en los cultivos y, en última instancia, en la cadena alimentaria [24]. Se ha informado que el suelo estudiado es moderadamente ácido, con un efecto despreciable de salinidad y un contenido muy bajo de materia orgánica, MO. El pH es de 6,14 ± 0,22, la conductividad es de $114 \pm 39 \mu \text{S/cm}$, y el contenido de MO es de $2,76 \pm 0,48 \%$ p/p. Estas características tienen implicaciones importantes para la disponibilidad de nutrientes y la movilidad de los metales en el suelo. Un pH moderadamente ácido aumenta la solubilidad de ciertos metales, incrementando su disponibilidad para las plantas. Además, el bajo contenido de materia orgánica sugiere una menor capacidad del suelo para retener nutrientes y metales, lo que afecta su fertilidad [25].

Selección y conservación de las muestras

Se seleccionó una región agrícola previamente impactada por la caída de ceniza del volcán Tungurahua durante su fase activa. Las muestras fueron recolectadas en mayo de 2018 en una zona agrícola a 3.280 m.s.n.m. de aproximadamente 1.400 m2, ubicada a 25 y 16 km de los volcanes Chimborazo y Tungurahua, respectivamente, la Figura 1 indica una imagen satelital.

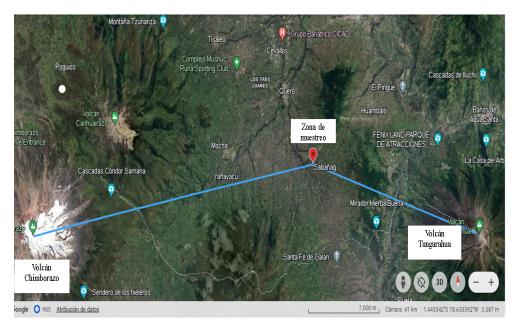


Figura 1. Ubicación geográfica de la zona muestreada. Google Earth, 2024.

La parcela se dividió en cinco zonas (Figura 2), y en cada una de ellas se realizaron excavaciones en forma de "Vçon una profundidad de entre 10 y 30 cm. En cada zona se tomaron cinco submuestras de suelo de aproximadamente 2 kg cada una [26]. Las submuestras fueron colocadas en bolsas de polietileno limpias, etiquetadas y trasladadas al laboratorio, donde se secaron al aire. Posteriormente, las cinco submuestras de cada zona se mezclaron y cuartearon para obtener una muestra representativa. Estas muestras fueron molidas en un mortero de porcelana, tamizadas con una malla de 250 µm y almacenadas en fundas estériles en un lugar seco, protegidas de la luz, hasta su análisis.

Estimación de los metales totales, fraccionamiento con Agua Regia

Para estimar el contenido de metales totales las muestras de suelos fueron tratadas en viales cerrados dentro de un horno microondas Anton Paar, Microwave Pro. Se pesó 0,2 g de muestra con 2 ml de ácido nítrico y 6 ml de ácido clorhídrico, ambos concentrados y se siguió el programa de potencia, temperatura y tiempo sugerido por el fabricante. Posteriormente, se filtró y aforó a 50 ml con ácido nítrico a 0,14 M [27].

Estimación de los metales biodisponibles, fraccionamiento con EDTA

Se estimó la fracción biodisponible de cada metal con una mezcla extractante que incluía cloruro cálcico 0,01M, trietanolamina 0,1M y EDTA 0,05M con un pH ajustado a 7 [16]. Luego, se realizó el fraccionamiento con una mezcla de suelo/extractante 1:2, agitando la mezcla durante 30 minutos. Después, se centrifugó durante diez minutos a 4.500 rpm. Finalmente, al sobrenadante fue filtrado y aforado a un volumen final de 50 ml con HNO3 0,14M [28].

Determinación del contenido de metales

Las mediciones se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica con fuente de línea marca PG Intruments modelo AA500. Este modelo incorpora doble sistema de atomización. Para la determinación de Co, Sr, Pb, Ni y Cd se empleó el horno de grafito, con argón grado 5,0 de 99,99% de pureza (Linde Ecuador S.A.) durante la etapa de pirólisis y flujo detenido durante la atomización. Mientras que K, Mg, Mn, Cu, Fe y Zn se determinaron con el atomizador de llama con una mezcla de aire y acetileno grado 2,5 y pureza 99,5 % (Linde Ecuador S.A.). La determinación se hizo por quintuplicado con calibración directa, se incluyó un blanco intercalado en cada muestra y se realizó una curva de calibración diariamente a partir de patrones acuosos monoelementales (AccuStandart) [29]. El contenido total y biodisponible se comparó con los niveles máximos permitidos en la Norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados [30].

Análisis estadístico

Todas las estadísticas se analizaron en los paquetes integrados del software R versión 1.3.959. Se realizaron las pruebas de contraste de normalidad propuesto por Shapiro Wilks [31] y Kolmogorov-Smirnov [32]. Para comparación de pares de datos se usó el análisis de la varianza, ANOVA. Se aplicó el análisis de correlación de Pearson para la significancia estadística entre el contenido total y biodisponible de cada metal. Un valor p <0,05 indicó significancia estadística.

3. Resultados y Discusión

La Figura 2 indica una imagen satelital de la zona de estudio y la ubicación de los puntos de muestreo. Las coordenadas se han expresado en el sistema de referencia WGS1984 proyección UTM Zona 17 Sur.

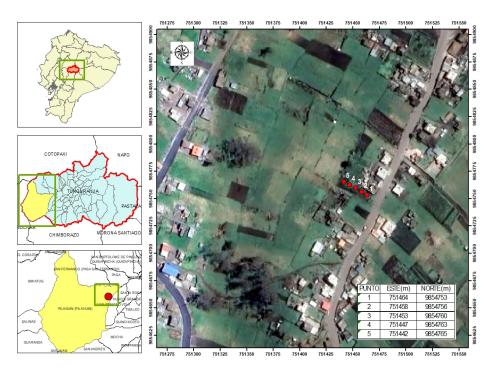


Figura 2. Imagen satelital de la zona de estudio y la ubicación de los puntos de muestreo.

Los metales estudiados, fueron comparados con los valores umbrales establecidos en la norma considerada y con los reportados para otro suelo agrícola de entorno volcánico [16]. Fueron agrupados en potencialmente tóxicos y necesarios para la salud de las plantas.

Metales considerados potencialmente tóxicos

En la Figura 3 se presentan los resultados del contenido de metales totales y biodisponibles para cada elemento considerado potencialmente metales tóxicos, se incluyen Cd, Pb, Co, Ni y Sr.

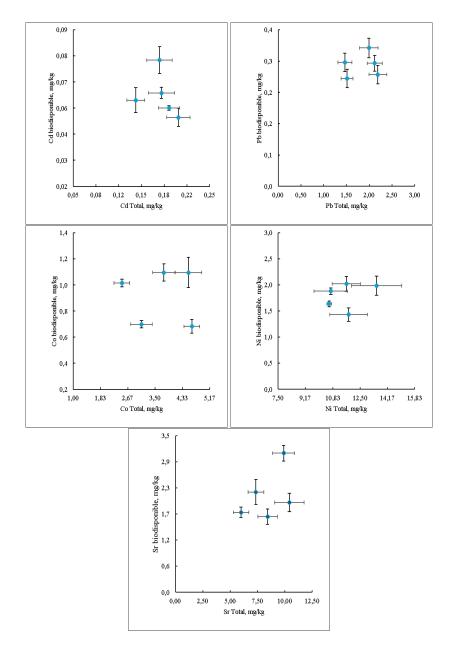


Figura 3. Contenido total y biodisponible de los metales considerados potencialmente tóxicos.

Para estos metales no se encontró correlación entre la fracción biodisponible y el contenido total de cada metal con un coeficiente de Pearson (p <0,05). (Tabla 1).

Tabla 1: Coeficiente de correlación de Pearson para los metales considerados necesarios para la salud de las plantas.

Metal	r^2		
Cd total / Cd biodisponible	-0,2971		
Pb total / Cu biodisponible	0,1941		
Co total / Co biodisponible	-0,0552		
Ni total / Ni biodisponible	0,3325		
K total / K disponible	0,4635		

La variabilidad en los coeficientes de correlación sugiere que la relación entre el contenido total y la fracción biodisponible de metales en el suelo no es uniforme. Los metales como Ni y Sr muestran una correlación positiva más fuerte, lo que indica que estos metales tienen una mayor capacidad para ser movilizados y estar disponibles en el suelo en función de sus concentraciones totales [33].

Por otra parte, los metales con baja correlación entre total y biodisponible como el caso del Cd, Pb y Co, sugieren tener mecanismos complejos de interacción en el suelo,

como formación de compuestos insolubles o unión a materia orgánica [34].

Metales considerados necesarios para la salud de las plantas

Estos metales, que en principio son beneficiosos, pueden volverse tóxicos si se encuentran en concentraciones excesivamente altas. Por lo tanto, se requiere mantener un equilibrio adecuado en el suelo agrícola. En la Figura 4 se presentan los resultados del contenido de metates totales y biodisponibles para Mn, Cu, Fe, Mg, K y Zn.

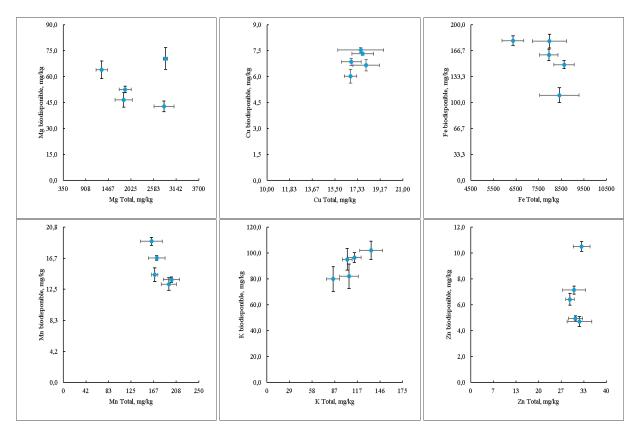


Figura 4. Contenido total y biodisponible de los metales considerados necesarios para la salud de las plantas.

Los metales esenciales para la salud y desarrollo de las plantas como Mn, Cu, Fe, Mg, K y Zn son necesarios en diversos procesos fisiológicos, como la fotosíntesis [35, 36]. El hierro es necesario para la formación de clorofila, mientras que el magnesio es un componente central de esta molécula. El zinc, por su parte, es esencial para la actividad enzimática

y la regulación del crecimiento [37, 38].

Para estos metales no se encontró correlación entre la fracción biodisponible y el contenido total de cada metal con un coeficiente de Pearson (p <0,05) excepto para el potasio con correlación positiva >0,8. (Tabla 2).

Tabla 2: Coeficiente de correlación de Pearson para los metales considerados necesarios para la salud de las plantas.

Metal	r^2		
Mn total / Mn disponible	-0,7964		
Cu total / Cu disponible	0,5203		
Fe total / Fe disponible	-0,621		
Mg total / Mg disponible	-0,0479		
K total / K disponible	0,833		
Zn total $/$ Zn disponible	0,3782		

El método de extracción utilizado para evaluar la biodisponibilidad de metales en el suelo juega un papel importante en la interpretación de los resultados, ya que diferentes métodos pueden tener sensibilidades variables a las condiciones fisicoquímicas del suelo. En el caso del potasio, su alta solubilidad y movilidad en el suelo permiten que métodos de extracción más simples puedan reflejar adecuadamente su fracción biodisponible, facilitando la correlación con el contenido total. Sin embargo, para elementos como el manganeso, cuya biodisponibilidad está fuertemente influenciada por factores como el pH, la materia orgánica y las propiedades redox del suelo [24, 39].

El método de extracción seleccionado debe ser considerado

como un factor clave que puede influir en la estimación de la biodisponibilidad de metales. Métodos de extracción que no simulan adecuadamente las condiciones edáficas específicas pueden subestimar o sobrestimar la fracción biodisponible de manganeso, lo que explicaría la correlación negativa observada entre su contenido total y la biodisponibilidad [14].

Es importante resaltar que, todos los metales analizados tanto por horno de grafito y llama estuvieron por debajo de los valores establecidos en la Norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados [30]. En la Tabla 3, se muestra el cuadro comparativo de los valores encontrados en las muestras analizadas y los reportados en otro trabajo [16].

Tabla 3: Contenido total y biodisponible de los metales estudiados respecto a otros valores.

Metal	[30]		Total, mg/kg		Biodisponible, mg/kg	
	De fondo, mg/kg	Máximo, mg/kg	[16]	Suelo estudiado	[16]	Suelo estudiado
Cd	0,5	2	0,09 - 0,13 ^a	$0,13 - 0,22^b$	0,0218 - 0,0490 ^a	$0,05 - 0,09^b$
Pb	25	100	0,64 - 1,28 ^a	1,3 - 2,5 ^b	0,25 - 0,29 ^a	0,2 - 0,4 ^a
Co	10	40	5,8 - 9,0 ^b	2,1 - 5 ^a	0,22 - 0,34 ^a	1,3 - 0,6 ^b
Ni	20	50	13,9 - 18,6 ^a	9,4 - 15,4 ^a	0,9 - 1,8 ^a	1,3 - 2,3 ^a
Sr	-	-	7,4 - 19,5 ^a	5,1 - 11,3 ^a	0,83 - 1,24 ^a	1,5 - 3,3 ^b
Mn	-	-	55 - 73 ^a	138 - 216 ^b	6,7 - 8,3 ^a	12 - 19 ^b
Cu	30	63	14,8 - 21,6 ^a	15,5 - 20,5 ^a	4,8 - 6,2 ^a	5,4 - 7,7 ^b
Fe	-	-	6462 - 7850 ^a	5537 - 9426 ^a	246 - 289 ^b	95 - 192 ^a
Mg	-	-	1217 - 3217 ^a	1065 - 3128 ^a	84 - 96 ^b	39 - 81 ^a
K	-	-	95 - 601 ^a	79 - 147 ^a	58 - 148 ^a	63 - 109 ^a
Zn	60	200	72,5 - 88,7 ^b	27 - 36 ^a	4,4 - 7,0 ^a	4 - 11 ^a

Mismas letras en una fila indica que no hay diferencia significativa (α =0,05) para metales totales y biodisponibles respectivamente.

En general, los valores reportados para la mayoría de los metales estudiados están dentro de los límites de fondo o significativamente por debajo de los valores máximos permitidos por la normativa ecuatoriana. Esto sugiere que los suelos en cuestión no presentan una contaminación significativa por los metales evaluados.

La biodisponibilidad de los metales es un factor determinante para evaluar el riesgo ambiental y ecológico. En este caso, los metales como Cd y Pb presentan una baja biodisponibilidad, lo que implica un menor riesgo de ser absorbidos por las plantas o movilizados hacia el agua subterránea. Por otro lado, metales como Ni y Cu tienen una biodisponibilidad moderada, lo que podría representar un riesgo en áreas donde la bioacumulación o la lixiviación son motivos de preocupación [40]. La ausencia de diferencias significativas en los valores de metales totales y biodisponibles en la mayoría de los casos (indicada por letras similares) sugiere que no hay una variación considerable en la concentración de

estos metales en las diferentes muestras de suelo analizadas. Esto indica una distribución homogénea de los metales en el área estudiada.

Se hizo análisis de la varianza, ANOVA, para los dos grupos de metales de ambos suelos indicados en la Tabla 3. No hubo diferencia significativa (α = 0,05) para el contenido total de Ni, Sr, Cu, Fe, Mg y K. Igualmente para las fracciones biodisponibles de Pb, Ni, K y Zn. Es consistente, ya que ambos resultados provienen de suelos ubicados en la zona de influencia del volcán Tungurahua [16]. Aunque los niveles de metales estudiados están dentro de los intervalos permisibles y presentan baja biodisponibilidad en general, es importante considerar que la exposición prolongada, la acumulación gradual, y la interacción con otros factores ambientales podrían alterar la dinámica de estos metales en el futuro [41, 42]. Además, metales como Ni, que presentan una biodisponibilidad relativamente alta, deben ser estudiados en mayor detalle debido a su potencial toxicidad.

Aunque los suelos estudiados actualmente no muestran niveles críticos de contaminación por metales pesados, la monitorización continua y la evaluación de los factores ambientales son objeto de estudios futuros para garantizar la sostenibilidad y seguridad del entorno considerando además que son zonas de cultivo y principal fuente económica de la región. Futuros estudios podrían enfocarse en analizar métodos para estimar la fracción biodisponible de los metales y correlacionar estas fracciones con el contenido de metales en los frutos y vegetales cultivados en la zona de estudio, con el objetivo de evaluar la transferencia de metales desde el suelo hacia las plantas y, en última instancia, hacia la cadena alimentaria.

4. Conclusiones

Para los metales estudiados, el contenido total estuvo por debajo de los valores considerados para suelos agrícolas de acuerdo con la Norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados establecidos por el Ministerio del Ambiente de Ecuador. Por lo tanto, se deduce que esos suelos no representan potencial toxicidad para los rubros que ahí se cultivan. Respecto a los metales considerados saludables para las plantas, estos se encuentran en niveles comparables con otros suelos agrícolas de entornos volcánicos.

En los suelos estudiados no se encontró diferencia significativa en el contenido total de Ni, Sr, Cu, Fe, Mg y K, así como en la fracción biodisponible de de Pb, Ni, K y Zn. Esto sugiere que, a pesar de la influencia uniforme del volcán, factores específicos del suelo y procesos locales pueden estar afectando la distribución y biodisponibilidad de estos metales. Esto plantea nuevas investigaciones orientadas a estudiar los procesos antropogénicos que están ocurriendo en los suelos en la región.

Financiamiento:

Los autores expresan que la financiación fue llevada por la Universidad Estatal de Bolívar a través del Grupo de investigación GI-02-2017 y por la Dirección de Investigación y Desarrollo, DIDE de la Universidad Técnica de Ambato a través de los proyectos HCU 0194-CU-P-2018 y HCU 0939-CU-P-2016.

Conflicto de intereses:

Los autores declaran no tener conflicto de intereses

Taxonomía de Roles de Contribuyente:

Los autores dan fe de las contribuciones realizadas al manuscrito, tanto en la Escritura, Gestión, Recursos tecnológicos e Investigación del tema, que se detallan: Autor principal: 35 % de la participación en los diferentes roles de CRediT:

<u>Coautor 1</u>, le corresponde 15 % de la participación en la investigación <u>Coautor 2</u>: con un 15 % de la participación en la investigación <u>Coautor 3</u>, corresponde el 35 %, con lo que complementa el 100 % de la investigación

Agradecimiento

Al Ingeniero Luis Hernán Villacís Taco por el tratamiento de datos para representar la imagen satelital de la zona de estudio y la ubicación de los puntos de muestreo.

5. Referencias

- 1. FALASCONI, ALESSIA, CIONI, RAFFAELLO, BERNARD, BENJAMIN, SAMANIEGO, PABLO, PISTOLESI, MARCO AND SCHIAVI, FEDERICA. What controls the formation of vulcanian bombs? A case study from the 1 February 2014 eruption of Tungurahua (Ecuador). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. [Online]. 2023, vol. 444, pág. 107961. Disponible en: DOI%2010.1016/j.jvolgeores.2023.107961..
- CARRERA BELTRÁN, LOURDES, GAVILANES TERÁN, IRENE, IDROVO NOVILLO, JULIO, VALVERDE, VICTOR HUGO, RODRÍGUEZ PINOS, ADRIÁN, PAREDES, CONCEPCIÓN, SIGNES PASTOR, ANTONIO J. AND CARBONELL BARRACHINA, ÁNGEL A. Environmental pollution by heavy metals within the area influenced by the Tungurahua volcano eruption – Ecuador. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. [Online]. 2024, vol. 270, pág. 115919. Disponible en: DOI%2010.1016/ J.ECOENV.2023.115919..
- 3. SÁNCHEZ MATEOS, SOLEDAD, PÉREZ, LANDER VINICIO, CÓRDOVA SUÁREZ, MANOLO ALEXANDER AND CABRERA RIOFRIO, DAVID ALEJANDRO. Heavy metal contamination in the Cotopaxi and Tungurahua rivers: a health risk. *Environmental Earth Sciences*. [Online]. 2020, vol. 79, n.º 6, pág. 144. Disponible en: DOI%2010.1007/s12665-020-8869-9.
- 4. TIWARI, RAHUL, UPADHYAY, VIDISHA, BHAT, SARTAJ AHMAD AND KUMAR, SUNIL. Sewage treatment plant dust: An emerging concern for heavy metals-induced health risks in urban area. *Science of The Total Environment*. [Online]. 2024, vol. 912, pág. 169231. Disponible en: DOI%2010.1016/j.scitotenv.2023.169231..
- 5. VALDÉS RODRÍGUEZ, BENEDICTO, MONTERO CAMPOS, VIRGINIA, SIEBECKER, MATTHEW G., ZIMMERMAN, AMANDA JO, VEGA ARAYA, MAURICIO, ULATE CHACÓN, SHARON P. AND ROVIRA, DALYS. Risk Assessment of Nephrotoxic Metals in Soil and Water in Areas with High Prevalence of Chronic Kidney Disease in Panama. Geosciences. [Online]. 2024, vol. 14, n.º 8, pág. 221. Disponible en: DOT%2010.3390/geosciences14080221..
- BEAUCHEMIN, SUZANNE, AVRAMESCU, MARY LUYZA, LEVESQUE, CHRISTINE AND RASMUSSEN, PAT E. Carcinogenic metal(loid)s in house dust compared to soil: Concentrations and gastric bioaccessibility.

- Environmental Research. [Online]. 2024, vol. 225, pág. 119175. Disponible en: DOI % 2010.1016/j.envres.2024.119175..
- 7. TOLEDO, LUCÍA, SALMORAL, GLORIA AND VITERI-SALAZAR, OSWALDO. Rethinking Agricultural Policy in Ecuador (1960–2020): Analysis Based on the Water–Energy–Food Security Nexus. *Sustainability*. [Online]. 2023, vol. 15, n.º 17, pág. 12850. Disponible en: DOI % 2010 . 3390 / su151712850...
- 8. ALLOWAY, BRIAN. Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. [Online]. 2013. ISSN 978-94-007-4469-1.
- 9. KIM, ROG YOUNG, YOON, JEONG KI, KIM, TAE SEUNG, YANG, JAE E., OWENS, GARY AND KIM, KWON RAE. Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review. *Environmental Geochemistry and Health*. [Online]. 2015, vol. 37, n.º 6, págs. 1041-1061. Disponible en: DOI%2010.1007/s10653-015-9695-y..
- 10. HARMSEN, JOOP. Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods. *Journal of Environmental Quality*. [Online]. 2007, vol. 36, n.º 5, págs. 1420-1428. Disponible en: DOI%2010.2134/jeq2006.0492...
- 11. NOVOZAMSKY, I., LEXMOND, TH. M. AND HOUBA, V. J. G. A Single Extraction Procedure of Soil for Evaluation of Uptake of Some Heavy Metals by Plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. [Online]. 1993, vol. 51, n. o 1-4, págs. 47-58. Disponible en: DOI%2010.1080/03067319308027610...
- 12. LEYVA COLLAS, MARIO VLADIMIR AND CASTILLO VALDIVIEZO, ANCELMO. Biodisponibilidad de metales pesados en presencia de ácidos húmicos y fúlvicos en relación al pH del sedimento del humedal altoandino Collotacocha. *Revista CIENCIA Y TECNOLOGÍA*. [Online]. 2022, vol. 18, n.º 3, págs. 79-85. Disponible en: DOI%2010.17268/rev.cyt.2022.03.08..
- 13. LASHARI, AYAZ A., KAZI, TASNEEM G., BAIG, JAMEEL A. AND AFRIDI, HASSAN I. Fractionation of lead in lignite coal samples of Thar coalfield, Pakistan by time □saving single □step based on BCR sequential extraction scheme. *Environmental Progress Sustainable Energy*. [Online]. 2020, vol. 39, n. ° 6. Disponible en: DOI%2010.1002/ep.13439..
- 14. CHEN, RUI, YANG, JINGYAN, CAI, XUYING, LIU, ZEAN, HUANG, WENYANG,

- SHI, RONGGUANG AND MA, TIANTIAN. Assessing soil remediation effect of Cr and Pb based on bioavailability using DGT, BCR and standardized determination method. *Science of The Total Environment*. [Online]. 2024, vol. 953, pág. 175947. Disponible en: DOI%2010.1016/j.scitotenv.2024.175947...
- 15. LI, HAO, YAO, JUN, MIN, NING, SUNAHARA, GEOFFREY, ZHAO, YAN AND DURAN, ROBERT. Considering the bioavailability and bioaccessibility of metal(loid)s for risk assessment of soils affected by different non-ferrous metal activities in Southwest China. *Journal of Hazardous Materials*. [Online]. 2024, vol. 472, pág. 134527. Disponible en: DOI%2010.1016/j.jhazmat. 2024.134527..
- 16. BRICEÑO, JORGE, TONATO, EVELYN, SILVA, MÓNICA, PAREDES, MAYRA AND ARMADO, ARNALDO. Impact of metal content in agricultural soils near the Tungurahua volcano on the cultivation of Allium fistulosum L. *La Granja*. [Online]. 2020, vol. 32, n.º 2, págs. 114-126. Disponible en: DOI % 2010. 17163/lgr.n32.2020.09..
- 17. LEBRUN, MANHATTAN, SZÁKOVÁ, JIŘINA, DRÁBEK, ONDŘEJ, TEJNECKÝ, VÁCLAV, HOUGH, RUPERT LLOYD, BEESLEY, LUKE, WANG, HAILONG AND TRAKAL, LUKÁŠ. EDTA as a legacy soil chelatant: a comparative study to a more environmentally sensitive alternative for metal removal by Pistia stratiotes L. *Environmental Science and Pollution Research*. [Online]. 2023, vol. 30, n.º 29, págs. 74314-74326. Disponible en: DOI%2010.1007/s11356-023-27537-6...
- 18. WOJTKOWSKA, MAŁGORZATA AND BOGACKI, JAN. Assessment of Trace Metals Contamination, Species Distribution and Mobility in River Sediments Using EDTA Extraction. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. [Online]. 2022, vol. 19, n.º 12, pág. 6978. Disponible en: DOI % 2010 . 3390 / ijerph19126978..
- 19. PHAM, NHUNG THI HA. Distribution and Bioavailability of Copper in the Soil of a Young Steep Vineyard Applying Different Extraction Procedures and Pseudo-Total Digestion. *Water, Air, Soil Pollution*. [Online]. 2024, vol. 235, n.º 6, pág. 326. Disponible en: DOI%2010.1007/s11270-024-07166-6..
- GOLIA, EVANGELIA E. The impact of heavy metal contamination on soil quality and plant nutrition. Sustainable management of moderate contaminated agricultural and urban soils, using

- low cost materials and promoting circular economy. *Water, Sustainable Chemistry and Pharmacy*. [Online]. 2023, vol. 33, pág. 101046. Disponible en: DOI%2010.1016/j.scp.2023. 101046...
- 21. SARKER, ANIRUDDHA, KIM, JANG-EOK, ISLAM, ABU REZA MD. TOWFIQUL, BILAL, MUHAMMAD, RAKIB, MD. REFAT JAHAN, NANDI, RAKHI, RAHMAN, MOHAMMED M. AND ISLAM, TOFAZZAL. Heavy metals contamination and associated health risks in food webs—a review focuses on food safety and environmental sustainability in Bangladesh. *Environmental Science and Pollution Research*. [Online]. 2022, vol. 29, n.º 3, págs. 3230-3245. Disponible en: DOI%2010.1007/s11356-021-17153-7..
- 22. ROMERO-ESTÉVEZ, DAVID, YÁNEZ-JÁCOME, GABRIELA S. AND NAVARRETE, HUGO. Non-essential metal contamination in Ecuadorian agricultural production: A critical review. *Journal of Food Composition and Analysis*. [Online]. 2023, vol. 115, pág. 104932. Disponible en: D01%2010.1016/j.jfca.2022.104932...
- 23. AHSAN, MUHAMMAD, YOUNIS, ADNAN, JAMIL, MOAZZAM, NAFEES, MUHAMMAD, RAZA, MUHAMMAD AMMAR AND AHMAD, IMRAN. Soil heavy metal pollution: impact on plants and methods of bioremediation. *Hazardous and Trace Materials in Soil and Plants*. [Online]. 2022, págs. 73-84.
- 24. LAKE, LORYSSA M., BASTA, NICHOLAS T. AND BARKER, DAVID J. Modifying Effect of Soil Properties on Bio-Accessibility of As and Pb from Human Ingestion of Contaminated Soil. *Geosciences*. [Online]. 2021, vol. 11, n.º 3, pág. 126. Disponible en: DOI%2010.3390/geosciences11030126..
- 25. BRICEÑO CARRASQUEL, JORGE ALEXANDER, SILVA ORDOÑEZ, MÓNICA DEL PILAR AND VALENCIA PÉREZ, PATRICIO GEOVANNY. Evaluation of metals content in soils and carrots (Daucus Carota L.) grown near the Tungurahua volcano. *MEDWAVE*. [Online]. 2022. Disponible en: DOI % 2010 . 5867 / MEDWAVE.2022.S1.CI39..
- 26. JONJEV, MILICA, MILETIĆ, ZORANA, PAVLOVIĆ, DRAGANA, MATIĆ, MARIJA, ČAKMAK, DRAGAN, MITROVIĆ, MIROSLAVA AND PAVLOVIĆ, PAVLE. Health risk assessment of potentially toxic elements in the riparian zone of the Sava River (southeastern Europe): effects of high and low water events. Environmental Sciences Europe. [Online]. 2024, vol. 36, n.º 1, pág. 133. Disponible en: DOI % 2010.1186/s12302-024-00952-3..

- 27. AHMED, AMEL Y. The Suitability of Digestion Techniques in the Assessment of Certain Metals in Standard Reference Materials. *Oriental Journal Of Chemistry*. [Online]. 2024, vol. 40, n.º 1, págs. 10-17. Disponible en: DOI % 2010. 13005/ojc/400102..
- 28. ARSHAD, MUHAMMAD, NAQVI, NEELAM, GUL, IRAM, YAQOOB, KHURRAM, BILAL, MUHAMMAD AND KALLERHOFF, JEAN. Lead phytoextraction by Pelargonium hortorum: Comparative assessment of EDTA and DIPA for Pb mobility and toxicity. *Science of The Total Environment.* [Online]. 2020, vol. 748, pág. 141496. Disponible en: DOI%2010.1016/j.scitotenv.2020.141496...
- 29. AOAC. Official Method of Analysis 999.10. Lead, Cadmium, Zinc Copper, and Iron in Foods. [Online]. 2005.
- 30. MINISTERIO DEL AMBIENTE. Norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados. *Norma Técnica* [online]. 2016, pág. 22. Disponible en: https://www.cip.org.ec/attachments/article/450/ANEXO%202%20SUELO.pdf.
- 31. SHAPIRO, S. S. AND WILK, M. B. An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). *Biometrika*. [Online]. 1965, vol. 52, n.º 3/4, pág. 591. Disponible en: DOI%2010.2307/2333709..
- 32. MASSEY, FRANK J. The Kolmogorov-Smirnov Test for Goodness of Fit. *Journal of the American Statistical Association*. [Online]. 1951, vol. 46, n.º 253, págs. 68-78. Disponible en: DOI%2010. 1080/01621459.1951.10500769..
- 33. WANG, GEHUI, XIA, XIAOQIAN, YANG, JIE, TARIQ, MUHAMMAD, ZHAO, JUN, ZHANG, MENG, HUANG, KAI, LIN, KUANGFEI AND ZHANG, WEI. Exploring the bioavailability of nickel in a soil system: Physiological and histopathological toxicity study to the earthworms (Eisenia fetida). *Journal of Hazardous Materials*. [Online]. 2020, vol. 383, pág. 121169. Disponible en: DOI%2010.1016/j.jhazmat.2019.121169.
- 34. FESZTEROVÁ, MELÁNIA, KOWALSKA, MAŁGORZATA AND HUDEC, MICHAL. Assessing the Impact of Soil Humic Substances, Textural Fractions on the Sorption of Heavy Metals (Cd, Pb). *Applied Sciences*. [Online]. 2024, vol. 14, n.º 7, pág. 2806. Disponible en: D01%2010.3390/app14072806..
- 35. ADAMCZYK-SZABELA, DOROTA AND WOLF, WOJCIECH M. The Impact of Soil pH on Heavy Metals Uptake and Photosynthesis Efficiency in Melissa officinalis,

- Taraxacum officinalis, Ocimum basilicum. *Molecules*. [Online]. 2022, vol. 27, n.º 15, pág. 4671. Disponible en: DOI % 2010 . 3390 / molecules 27154671..
- 36. KUNZ, HANS□HENNING, ARMBRUSTER, UTE, MÜHLBAUER, SUSANNE, DE VRIES, JAN AND DAVIS, GEOFFRY A. Chloroplast ion homeostasis what do we know and where should we go? *New Phytologist*. [Online]. 2024, vol. 243, n.º 2, págs. 543-559. Disponible en: D0I%2010.1111/nph.19661..
- 37. PETUKHOV, A. S., KREMLEVA, T. A., KHRITOKHIN, N. A. AND PETUKHOVA, G. A. Statistical analysis of the relationship between heavy metal accumulation and plants biochemical responses in the urban area. *Theoretical and Applied Ecology.* [Online]. 2023, n.º 1, págs. 83-92. Disponible en: DOI % 2010. 25750/1995-4301-2023-1-083-092...
- 38. SKIBA, ELŻBIETA, PIETRZAK, MONIKA, GLIŃSKA, SŁAWA AND WOLF, WOJCIECH M. The Combined Effect of ZnO and CeO2 Nanoparticles on Pisum sativum L.: A Photosynthesis and Nutrients Uptake Study. *Cells*. [Online]. 2021, vol. 10, n.º 11, pág. 3105. Disponible en: DOI % 2010. 3390 / cells10113105..
- 39. GUO, XIAOFANG, ZHAO, GUOHUI, ZHANG, GUIXIANG, HE, QIUSHENG, WEI, ZEBIN, ZHENG, WEI, QIAN, TIANWEI AND WU, QITANG. Effect of mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid on bioavailability of residual heavy metals in soils and soil

- properties. *Chemosphere*. [Online]. 2018, vol. 209, págs. 776-782. Disponible en: DOI % 2010.1016/j.chemosphere.2018.06.144...
- 40. LIANG, QIANG, TIAN, KANG, LI, LING, HE, YUE, ZHAO, TIANTIAN, LIU, BENLE, WU, QIUMEI, HUANG, BIAO, ZHAO, LING AND TENG, YING. Ecological and human health risk assessment of heavy metals based on their source apportionment in cropland soils around an e-waste dismantling site, Southeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. [Online]. 2022, vol. 242, pág. 113929. Disponible en: DOI % 2010. 1016 / j. ecoenv. 2022. 113929...
- 41. LI, YUTAO, PENG, JIE, CHENG, ZHENG, ZHANG, KANGKANG, GU, HAO, FENG, JIANG AND LIU, YING. Excessive heavy metal enrichment disturbs liver functions through the gut microbe in the great Himalayan leaf-nosed bat (Hipposideros armiger). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. [Online]. 2024, vol. 282, pág. 116758. Disponible en: DOI%2010.1016/j.ecoenv.2024.116758..
- 42. WAQAS, WAQAS, YUAN, YE, ALI, SARDAR, ZHANG, MENGQIAN, SHAFIQ, MUHAMMAD, ALI, WAJID, CHEN, YONGYI, XIANG, ZIFEI, CHEN, RUIXIANG, IKHWANUDDIN, MHD AND MA, HONGYU. Toxic effects of heavy metals on crustaceans and associated health risks in humans: a review. *Environmental Chemistry Letters*. [Online]. 2024, vol. 22, n.º 3, págs. 1391-1411. Disponible en: D01%2010.1007/s10311-024-01717-3...

