

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL



FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICAS Y
AMBIENTALES

PROYECTO DE TITULACIÓN

PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE:

**“MAGÍSTER EN GESTIÓN INTEGRAL DE LABORATORIOS DE
QUÍMICA”**

TEMA:

Determinación de metales pesados (Pb y Cd) en conchas negras
Anadara tuberculosa en los sectores del Golfo de Guayaquil mediante
Espectroscopía de Emisión Óptica por Plasma Acoplado
Inductivamente (ICP-OES).

AUTOR:

KEVIN GABRIEL CEDEÑO VINCES

Guayaquil - Ecuador

2023

RESUMEN

La presente investigación se centra en la cuantificación de los metales pesados cadmio y plomo en la especie concha prieta (*Anadara tuberculosa*) mediante la espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente ICP-OES. El estudio, pretender identificar si el contenido bioacumulado de los metales pesados superan los límites permisibles establecidos por la Comunidad Europea. Se realizó un muestreo aleatorio, en zonas de comercialización de tres sectores del Golfo de Guayaquil que fueron el Puerto El Morro, Mercado Municipal de Playas y Mercado de mariscos de La Libertad. Se analizó un total de 33 muestras de tejido blando de *Anadara tuberculosa*, se llevaron a peso seco, se realizó una digestión ácida por microondas y la cuantificación fue mediante ICP-OES. Los valores de Cadmio cuantificados en la especie fueron de 0,50 - 8, 20 mg/Kg; para el Plomo los niveles estuvieron entre 0 - 3,00 mg/Kg en base seca. Se evaluó la media de los datos frente a los límites permisibles establecidos por la Comunidad Europea mediante la prueba t y se determinó que para el Cadmio se supera límite permisible, mientras que para el Plomo la media de los datos se encuentra dentro de lo permitido.

Palabras clave: Metales pesados, cadmio, plomo, moluscos, *Anadara tuberculosa*, ICP-OES.

ABSTRACT

The present research focuses on the quantification of cadmium and lead heavy metals in the concha prieta species (*Anadara tuberculosa*) by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). The study aims to identify whether the bioaccumulated content of heavy metals exceeds the permissible limits established by the European Community. Random sampling was carried out in commercialization areas in three sectors of the Gulf of Guayaquil: Puerto El Morro, Mercado Municipal de Playas, and Mercado de mariscos de La Libertad. A total of 33 soft tissue samples of *Anadara tuberculosa* were analyzed, taken to dry weight, acid microwave digestion was performed and quantification was by ICP-OES. Cadmium values quantified in the species were 0.50 - 8, 20 mg/Kg; for Lead the levels were between 0 - 3.00 mg/Kg on dry basis. The mean of the data was evaluated against the permissible limits established by the European Community using the t-test and it was determined that for Cadmium the permissible limit was exceeded, while for Lead the mean of the data was within the permitted range.

Keywords: Heavy metals, Cadmium, Lead, *Anadara tuberculosa*, Mollusk, ICP-OES.

DEDICATORIA

A mi familia, amigos, compañeros, profesores y estudiantes que motivaron a seguir transitando en el maravilloso mundo del conocimiento.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por brindarme salud y la oportunidad de seguir desarrollando mi carrera profesional.

Agradezco a mi familia por el apoyo y respaldo para poder obtener mi postgrado.

Agradezco al máster Michael Rendón por la asesoría en todas la etapas del proyecto de investigación.

DECLARACIÓN EXPRESA

La responsabilidad por los hechos y doctrinas expuestas en este Proyecto de Titulación, me corresponde exclusivamente y ha sido desarrollado respetando derechos intelectuales de terceros conforme las citas que constan en el documento, cuyas fuentes se incorporan en las referencias o bibliografías. Consecuentemente este trabajo es de mi total autoría. El patrimonio intelectual del mismo, corresponde exclusivamente a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL.

En virtud de esta declaración, me responsabilizo del contenido, veracidad y alcance del Trabajo de Titulación referido.

Kevin Gabriel Cedeño Vinces

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Ph.D Joel Vielma Puente
PRESIDENTE

M.Sc. Michael Rendón Morán
TUTOR

M.Sc. Nadia Flores Manrique
DOCENTE EVALUADOR

ABREVIATURAS O SIGLAS

Cd: Cadmio.

dL: Decilitros.

EPA: Agencia de Protección Ambiental (por sus siglas en inglés).

ha: Hectáreas.

ICP: Plasma Acoplado Inductivamente (por sus siglas en inglés).

INIAP: Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias.

K: Kelvin.

Kg: Kilogramos.

Km: Kilómetros.

LT: Longitud Total.

mg: Miligramos.

mm: Milímetros.

OSHA: Agencia de la Administración de la Seguridad y Salud Ocupacional (por sus siglas en inglés).

pH: Potencial de Hidrógeno.

Pb: Plomo.

PFA: Perfluoroalcoxi (por sus siglas en inglés).

RF: Radio Frecuencia.

SPSS: Paquete Estadístico para Ciencias Sociales (por sus siglas en inglés).

TFM: Tetrafluoroetileno modificado (por sus siglas en inglés).

UE: Unión Europea.

ug: Microgramos.

WORMS: Registro Mundial de Especies Marinas.

CONTENIDO

| | |
|--|-----|
| RESUMEN | I |
| ABSTRACT | II |
| DEDICATORIA | III |
| AGRADECIMIENTO | IV |
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 ANTECEDENTES | 1 |
| 1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA | 2 |
| 1.3 OBJETIVOS | 4 |
| 1.4 HIPÓTESIS | 4 |
| 1.5 ALCANCE..... | 5 |
| CAPÍTULO 2..... | 6 |
| 2 MARCO TEÓRICO | 6 |
| 2.1 <i>ANADARA TUBERCULOSA</i> | 6 |
| 2.2 GOLFO DE GUAYAQUIL | 8 |
| 2.3 METALES PESADOS..... | 9 |
| 2.4 CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS..... | 12 |
| 2.5 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES). | 13 |
| 2.6 REGLAMENTO COMUNIDAD EUROPEA N° 1881/2006. | 14 |
| 3 METODOLOGÍA | 15 |
| 3.1 MUESTREO | 16 |
| 3.2 EQUIPOS | 17 |
| 3.3 MATERIALES..... | 17 |
| 3.4 REACTIVOS..... | 17 |
| 3.5 MATERIAL DE REFERENCIA..... | 18 |
| 3.6 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS | 18 |

| | | |
|-----|--|----|
| 3.7 | TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS | 19 |
| | CAPÍTULO 4 | 20 |
| 4 | RESULTADOS | 20 |
| 4.1 | DETERMINACIÓN DE DIMENSIONES DE LA ESPECIE <i>ANADARA</i> <i>TUBERCULOSA</i> | 20 |
| 4.2 | RESULTADOS ANALÍTICOS | 22 |
| 4.3 | ANÁLISIS ESTADÍSTICO..... | 25 |
| | CAPITULO 5 | 28 |
| 5 | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 28 |
| 5.1 | CONCLUSIONES..... | 28 |
| 5.2 | RECOMENDACIONES | 30 |
| | REFERENCIAS | 30 |
| | APÉNDICES Y ANEXOS | 35 |
| | ANEXO 1: CURVA DE CALIBRACIÓN DEL ESTANDAR DE CADMIO Y PLOMO..... | 35 |
| | ANEXO 2: CONFIGURACIÓN DE LA LECTURA EN AXIAL Y LONGITUD DE ONDA PARA LA MEDICIÓN DE CADMIO Y PLOMO | 35 |
| | ANEXO 3: CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS DEL REACTIVO ÁCIDO NÍTRICO CON AGUA TIPO 1. | 35 |

LISTADO DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Fig. 1 Esquema de una fuente de plasma acoplado inductivamente para la espectroscopía de emisión óptica..... | 13 |
| Fig. 2 Sitios de muestreo (1) Puerto El Morro, (2) Playas y (3) La Libertad para la recolección de la especie <i>Anadara tuberculosa</i> [32]. | 16 |
| Fig. 3 Medidas de longitud de la especies evaluadas en el estudio. | 20 |
| Fig. 4 Medidas de altura de las especies evaluadas en el estudio..... | 21 |
| Fig. 5 Concentración en mg/Kg en base seca de Cadmio en la especie <i>Anadara tuberculosa</i> | 23 |
| Fig. 6 Concentración en mg/Kg en base seca de Plomo en la especie <i>Anadara tuberculosa</i> | 24 |
| Fig. 7 Análisis de componentes principales de las variables de estudio (concentración de Cd y Pb, longitud y altura). | 27 |

LISTADO DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Clasificación de la especie Anadara tuberculosa | 7 |
| Tabla 2. Composición proximal promedio en base seca de A. Tuberculosa (100g) | 7 |
| Tabla 3. Símbolo, número y masa atómica de los metales pesados..... | 10 |
| Tabla 4. Operacionalización de variables e indicadores..... | 15 |
| Tabla 5. Ubicaciones de la zonas de muestreo y número de muestras..... | 17 |
| Tabla 6. Temperatura y presión para la digestión ácida de muestras..... | 18 |
| Tabla 7. Concentraciones de cadmio y plomo en Anadara tuberculosa (mg/Kg) en base seca..... | 22 |
| Tabla 8. Contenido de Cadmio evaluado en Anadara tuberculosa en sectores de la Costa Ecuatoriana..... | 23 |
| Tabla 9. Contenido de Cadmio evaluado en Anadara tuberculosa en sectores de la Costa Ecuatoriana..... | 25 |
| Tabla 10. Resultados de la prueba t para los datos de la concentración de Cadmio en la especie Anadara tuberculosa. | 26 |
| Tabla 11. Resultados de la prueba t para los datos de la concentración de Plomo en la especie Anadara tuberculosa. | 26 |

CAPÍTULO 1

1 INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

La contaminación presente en el ecosistema marino por metales pesados afecta significativamente a la inocuidad de los alimentos destinados al ser humano. Los moluscos, son conocidos como organismos filtradores, pueden llegar a acumular metales pesados en sus tejidos, y este hecho puede suponer un riesgo toxicológico grave para el consumidor [1].

La actividad de extracción de la concha negra (*Anadara tuberculosa*) es una actividad productiva ancestral, que se realiza de manera instintiva e intuitiva, su importancia no ha sido suficientemente considerada, evaluada y reconocida en los diversos ámbitos gubernamentales, empresariales y científicos del Ecuador y los demás países que tiene en común la extracción de la especie. El giro de negocio de comercialización de la especie contribuye a preservar más de 156 mil hectáreas de superficie de manglares todavía existentes en la costa ecuatoriana [2].

El Golfo de Guayaquil resulta ser el estuario más grande de Sudamérica que se encuentra a lo largo de la costa del Pacífico. La entrada del Golfo de Guayaquil, localizada a los 3°23'S del Ecuador, tiene una extensión de 204 Km de norte a sur a lo largo del meridiano en los 81°W y se adentra en el litoral a una distancia de 120 Km.

El Reglamento N° 1881/2006 de la Unión Europea (UE), en su sección 3: Metales, indica que el contenido máximo permitido en base húmeda es de 1.5 mg/Kg para plomo y de 1.0 mg/Kg para cadmio en moluscos bivalvos [3].

Se referencia que los metales pesados: plomo, cadmio, mercurio y arsénico; se bioacumulan en importantes órganos de los sistemas del cuerpo humano, las concentraciones detectadas de los elementos superan en varios casos a las cantidades máximas permisibles establecidas por

organismos internacionales y algunos países. Existe una considerable cantidad de investigaciones realizadas por diversos científicos en todo el mundo, quienes han llevado a cabo múltiples estudios clínicos, patológicos y biomoleculares. Estos estudios a menudo demuestran que la exposición prolongada a dosis de plomo superiores a 5 ug/dL está vinculada a efectos subclínicos, como la hipertensión, el daño en la función renal y la disfunción cognitiva en los individuos [4].

El cadmio es de comprobada toxicidad para el ser humano, afecta principalmente órganos “blancos” como el riñón, hígado y los pulmones; produce hepatotoxicidad, nefrotoxicidad, neurotoxicidad, teratogenicidad y alteraciones del sistema reproductor tanto masculino como femenino [5].

La gravedad y el daño causado por los metales pesados dependen del tiempo de exposición, nivel de exposición, susceptibilidad de la persona, así como de la vía por la cual el metal sea absorbido en el organismo [6]. El aporte de la investigación está orientado a disponer de información importante para reconocer la contaminación por metales pesados (cadmio y plomo) en moluscos bivalvos de la especie *Anadara tuberculosa*.

1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Frente al aumento de la población y la creación de una mayor cantidad de desechos, la humanidad ha intentado eliminar estos contaminantes, pero los esfuerzos resultan insuficientes. Esto ha llevado en muchas ocasiones a la conversión de los ríos en vertederos de residuos, generando desequilibrios en el entorno natural y, en numerosos casos, su deterioro [7].

La concha negra (*Anadara tuberculosa*) es un molusco bivalvo que se encuentra ampliamente distribuido a lo largo de la costa del Pacífico Oriental, abarcando desde Laguna Ballena, México, hasta Tumbes, Perú. Este molusco bivalvo es notable por su extensa área de distribución en esta región costera del océano Pacífico [8].

La especie *Anadara tuberculosa* desarrolla su ciclo biológico en el fango o sedimento de estuario hasta profundidades de 15 centímetros en sustratos de tipo fangoso, arcilloso o limo-arcilloso que recubren a las raíces de mangle rojo (*Rhizophora mangle*) [9].

Actualmente existe una reducción global del 29% del desembarque total de unidades en millones de los moluscos bivalvos (*Anadara tuberculosa* y *Anadara similis*) en seis puertos importantes de la costa del Ecuador donde se expenden las especies. En un período entre 2004-2008, existió una captura de más de 55 millones de especies, esta cifra se transforma en un valor considerable de captura [10].

Para investigadores y científicos los metales pesados se evalúan en especies marinas, moluscos, crustáceos, aves y mamíferos son el cadmio, plomo, cobre, mercurio y zinc. La cuantificación de los metales pesados tiene como fin verificar y monitorear los límites permitidos para el consumo humano.

En América del sur, la zona costera de la Patagonia Argentina, es un lugar que cuenta con 3.000 Km de costa, hay investigaciones que determinaron que en moluscos y crustáceos presentan niveles elevados de cadmio (6,75 µg/L), plomo (10,00 – 13,20 µg/g) relacionados a la industria minera que se desarrolló años antes en la zona [11].

Se revisó estudios más cercanos a la región de estudio del Golfo de Guayaquil, en Puerto Huacho localizada en Perú en el año 2015, en el cual se determinó el contenido de metales pesados en mariscos comercializados. Los resultados indicaron que en las especies marinas objeto de estudio presentaban para el elemento plomo (Pb) valores por debajo de 1,5 mg/Kg, mientras que para el metal cadmio (Cd) este supera el límite permisible de 1,0 mg/Kg.

La espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) por sus siglas en inglés, es del grupo de análisis de elementos

químicos; el método fue creado en la década de 1970. Tiene entre sus principales características el ser un método de rapidez, precisión, menor interferencia, amplio rango lineal y simultáneamente permite analizar varios elementos [12].

Como se establece en el reglamento N° 1881/2006 en su artículo número 2 considera como interés de salud pública el mantener los niveles de contaminantes en niveles aceptables desde el punto de vista toxicológico. El planteamiento de la interrogante en esta investigación está orientada a ¿El contenido de metales pesados (Pb y Cd) en conchas negras *Anadara tuberculosa* del Golfo de Guayaquil determinado a través de ICP-OES se encuentra dentro de los límites permisibles establecidos por el Reglamento N° 1881/2006 de la Unión Europea?

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinar las concentraciones de los metales pesados cadmio y plomo presentes en la especie *Anadara tuberculosa* en los sectores del Golfo de Guayaquil mediante ICP-OES.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar la metodología experimental apropiada para la cuantificación de metales pesado cadmio y plomo en moluscos bivalbos.
- Cuantificar el contenido bioacumulado de cadmio y plomo en la especie *Anadara tuberculosa* del Golfo de Guayaquil mediante ICP-OES.
- Evaluar el contenido de cadmio y plomo en la especie *Anadara tuberculosa* con el límite máximo permisible para moluscos bivalbos según el Reglamento N° 1881/2066 de la Unión Europea.

1.4 HIPÓTESIS

Los niveles de metales pesados de cadmio y plomo en la especie *Anadara tuberculosa* en los sectores del Golfo de Guayaquil se encuentran dentro

de los límites permisibles establecidos por el Reglamento N° 1881/2066 de la Unión Europea.

1.5 ALCANCE

Los organismos filtradores, como los moluscos bivalvos, bioacumulan elementos químicos y pueden llegar a alcanzar niveles que sobrepasan a los permitidos. Al constituirse los moluscos bivalvos como alimentos en el Ecuador, es importante mantener y determinar una vigilancia sobre el contenido de metales pesados que contienen.

Para el estudio se tomarán muestras de la especie de los sectores que son Puerto el Morro, Mercado Municipal del cantón Playas y Mercado de la Ciudad de La Libertad. Los dos primeros corresponden a la provincia de Guayas y el último a la provincia de Santa Elena; lugares donde se comercializa la especie y que se abastecen de la especie que es capturada en los sectores del Golfo de Guayaquil.

Ante la importancia sanitaria y de inocuidad alimentaria, el proyecto requiere realizar una cuantificación mediante ICP-OES de metales pesados en la especie concha negra *Anadara tuberculosa* que se comercializa en los sectores del Golfo de Guayaquil, limitando a la cuantificación de los metales pesados cadmio y plomo.

CAPÍTULO 2

2 MARCO TEÓRICO

2.1 ANADARA TUBERCULOSA

Se describe a la especie *Anadara tuberculosa* en la ficha pesquera 001 del INIAP (Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias), como un molusco grande de longitud de 30 a 70 mm y de diámetro de 27 a 48 mm (puede alcanzar tallas de 110 mm, equivalva, inequilateral, ovalada, gruesa, con 33 a 37 costillas radiales redondeadas y relativamente juntas; el margen dorsal algo angulado por ambos extremos. Cuenta con nódulos o también denominados tubérculos sobre las costillas, principalmente en el margen anterior; tiene periostraco grueso, fuertemente arrugado, en el cual se observa erosionado en los umbos, mostrando a la concha blanca, cuenta con una charnela larga, delgada y con una prolongación recta y muestra bordes internos con fuertes crenulaciones que concierne a las costillas externas [13].

Los bivalbos filtran sus alimentos, principalmente organismos microscópicos llamados fitoplancton que son de origen vegetal, en los juveniles y adultos los ctenidios, o branquis, muestran desarrollo y realizan dos funciones: alimentación y respiración. Durante el período de descanso o cuando se encuentran en un sustrato, la especie infiltra el agua mediante la abertura o sifón inhalante, que pasa por las branquias y luego regresa al medio a través de la abertura o sifón exhalante. Las branquias atrapan al plancton y lo adhieren a la mucosa [14].

Según el portal WORMS (World Register Of Marine Species) los detalles taxonómicos de la especie se describen en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de la especie *Anadara tuberculosa*

| | |
|---------------------|------------------------|
| Reino | Animalia |
| Phylum | Mollusca |
| Clase | Bivalvia |
| Subclase | Autobranchia |
| Infraclase | Pteriomorphia |
| Orden | Arcida |
| Superfamilia | Arcoidea |
| Familia | Arcidae |
| Género | Anadara |
| Especie | Anadara Tuberculosa |

Nota: *WORMS (World Register Of Marine Species), 2023 [15]*

En el año 2008, la Subsecretaría de Recursos Pesqueros del Ecuador emitió el Acuerdo Ministerial 149, el cual establece una veda permanente referente a la talla, la cual establece el como talla mínima legal de extracción de 45 mm LT. Se ha determinado en los manglares de la costa sur de Ecuador los valores promedios de longevidad, talla y edad de madurez de la especie los cuales fueron de 7.71 ± 2.53 años, 39.13 ± 2.24 mm y 1.46 ± 0.56 años [16].

Se ha determinado en países el Salvador y Costa Rica la composición nutricional de la especie *Anadara tuberculosa* en base seca, como se describe en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición proximal promedio en base seca de *A. Tuberculosa* (100g)

| <i>Anadara tuberculosa</i> 100 g | |
|---|-------------------|
| Proteína | 61,6 % |
| Carbohidratos | 21,6 % |
| Cenizas | 8,8 % |
| Lípidos | 7,9 % |
| Valor Calórico | 5,2 Kcal/g |
| Humedad | 83,5 % |

Nota: *A. Cruz, 2012 [17]*.

2.2 GOLFO DE GUAYAQUIL

En el Pacífico este, el Golfo de Guayaquil, es el estuario de mayor extensión que se encuentra a lo largo de la costa en América del Sur, la introducción del golfo se expande en aproximadamente 200 Km de norte a sur a lo largo del meridiano 81 °W, desde la Puntilla de Santa Elena (2°12'S) en Ecuador hasta cerca de Mancora (4°07' S) en Perú; hacia el interior, el golfo penetra aproximadamente 120 Km. El Límite sur de las aguas ecuatorianas está delimitado por el paralelo 3°23'S. Se divide naturalmente en un estuario exterior que se inicia en el lado occidental en la isla Puná (80°15' W) y un estuario interior que se expande desde el extremo occidental en la isla Puná en dirección noreste abarcando los ecosistemas del Estero Salado y el Río Guayas [18].

El Golfo de Guayaquil comprende las áreas del manglar distribuidas en los cantones Guayaquil, Naranjal, Balao y la isla Puná, presenta una profundidad del mar en esta zona la cual no supera los 200 metros, se convierte en un área idónea para la pesca artesanal e industrial. En las zonas del Golfo se incluyen la Reserva de Producción Faunística Manglares de El Salado (3.700 ha), zonas del manglar dentro de la ciudad de Guayaquil y 3.500 ha manejadas por parte comunidad Cerrito de los Morreños que comprende áreas extensas de manglar y zonas marinas adyacentes en el Golfo de Guayaquil, existen zonas en que las actividades de pesca son abundantes y otras en las cuales las zonas del manglar se han convertido en piscinas para la producción del camarón[19].

Lo que permite la conexión fluvial del Golfo de Guayaquil con el río Guayas es a través de los canales de Jambelí y del Morro, al oriente y occidente de la Isla Puná. Una isla pequeña es la de Santa Clara que destaca por ser un excepcional Refugio de Vida Silvestre con el relevante valor natural, cultural y científico. Los canales de Jambelí y del Morro tiene una profundidad máxima de 22 y 56 metros respectivamente y frente al Golfo de Guayaquil se produce una fosa al pie del talud continental que alcanza unos 4.000 metros de profundidad y es continuación de la fosa Perú-Chile [20].

2.3 METALES PESADOS

Hay varias formas para definir el término “metal pesado”, una de las principales es referida al peso atómico y se define a un metal pesado como un elemento químico que contiene entre 63,55 u (Cu) y 200,59 u (Hg); otra manera se considera a los metales de densidad entre 4 g/cm³ hasta 7 g/cm³, hay otra clasificación referida al número atómico, no todos los metales de densidad alta son considerados tóxicos en determinadas concentraciones (algunos son requeridos para el ser humano dentro del metabolismo humano); sin embargo, existen un conjunto de metales pesados más conocidos por ocasionar graves problemas medioambientales para los ecosistemas: el mercurio (Hg), el plomo (Pb), el cadmio (Cd) y el talio (Tl), así como el cobre (Cu), zinc (Zn) y cromo (Cr). Al hablar de contaminación por metales pesados se incluye, además a otros elementos tóxicos ligeros como el berilio (Be) o el aluminio (Al), o algún semimetal como el arsénico (As) [21].

Los metales pesados no presentan biodegradabilidad y están presentes en mayor o menor cantidad, por ejemplo, en dispositivos como pilas, baterías y aparatos electrónicos. Pero, además, otros elementos y actividades cotidianas suelen ser fuentes de metales pesados como algunos dispositivos médicos, luminarias, uso de combustibles fósiles, pirotecnia y procesos industriales, la pintura que contiene plomo y los depósitos mal gestionados de chatarra, entre otros. Los desechos que contienen metales pesados ingresan a un circuito de disposición informal como rellenos sanitarios informales a cielo abierto, combustiones incontroladas de desechos, disposición de desechos arrojados a cursos de agua, los metales pesados siguen su ruta con líquidos lixiviados que se originan de los residuos y se depositan en cursos de agua superficiales y subterráneos [22].

Según el Departamento de Trabajo de los Estados Unidos mediante la Agencia de la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) se reconoce a los siguientes elementos como metales pesados y que

poseen efectos negativos sobre la salud de las personas, los cuales se describen en la Tabla 3.

Tabla 3. Símbolo, número y masa atómica de los metales pesados.

| Metal | Símbolo | Número atómico | Masa atómica |
|--------------------------|----------------|-----------------------|---------------------|
| Arsénico | As | 33 | 74.922 u |
| Berilio | Be | 4 | 9.0122 u |
| Cadmio | Cd | 48 | 112.411 u |
| Cromo hexavalente | Cr | 24 | 51.9961 u |
| Plomo | Pb | 82 | 207. 2 u |
| Mercurio | Hg | 80 | 200.59 u |

2.3.1 CADMIO

Es un elemento natural que se presenta en la corteza terrestre; los suelos y las rocas, carbón y algunos fertilizantes minerales, pueden contener algo de cadmio. El cadmio presenta resistencia a la corrosión y se emplea en la fabricación de baterías, pigmentos, recubrimientos de metal y plásticos [23].

Se conoce que el cadmio y los compuestos de cadmio son carcinógenos humanos; basado en suficiente evidencia de carcinogenicidad de estudios en humanos, incluyendo estudios de mecanismos y epidemiológicos. El cadmio y los compuestos de cadmio se clasificaron por primera vez como carcinógenos humanos en el Primer Informe Anual sobre Carcinógenos en 1980, basados en suficiente evidencia de carcinogenicidad a partir de estudios experimentales en animales [24].

El cadmio cuando es liberado al ecosistema durante la extracción y refinación de metales no ferrosos, la manufactura y de la aplicación de fertilizantes de fosfatos, la quema de combustibles fósiles y la disposición e incineración de basura. El cadmio puede acumularse en organismos acuáticos y en cosechas agrícolas.

Según la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) por sus siglas en inglés, en contacto con aire el cadmio puede

formar compuestos químicos como óxidos, sulfatos y cloruros, los cuales se dispersan como partículas o vapores que son producidos en procesos industriales que emplean altas temperaturas. En la atmósfera se traslada a lo largo de kilómetros y se acumulan en estado húmedo o seco sobre el suelo o el agua.

En el suelo el cadmio y sus compuestos se llegan a movilizar dependiendo de variables ambientales como el pH y la materia orgánica de acuerdo al ecosistema. El cadmio posee fuerte adherencia con la materia orgánica y permanece inmóvil al suelo donde es absorbido por las plantas y de esa forma se incorpora a la cadena alimentaria.

En el agua se presenta en forma de ión o complejo iónico junto a otras sustancias inorgánicas u orgánicas. Los compuestos que presentan solubilidad se movilizan en el agua y los compuestos insolubles se fijan en el sedimento donde serán adsorbidas.

2.3.2 PLOMO

El plomo es considerado un metal pesado, presenta las características de baja temperatura de fusión, color gris azulado y se encuentra naturalmente en la corteza terrestre, se dispone en la naturaleza en la forma de metal; por lo general se combina con otros dos o más elementos formando compuestos de plomo. El plomo metálico presenta resistencia a la corrosión del agua y aire, cuando se lo expone se forma una capa fina de compuestos de plomo que cubre al metal y lo protege; además, el metal plomo presenta cierta facilidad para moldear, tallar y puede formar con otros metales ciertas aleaciones [25].

Por diversos estudios médicos y ambientales se ha catalogado al plomo como una sustancia tóxica que va bioacumulándose en el organismo y afecta a varios sistemas, la ruta de distribución en organismos indica que alcanza al cerebro, hígado, riñones y huesos, producto de una exposición prolongada.

Es considerado un metal tóxico cuyo uso generalizado ha generado contaminación ambiental y problemas de salud en diversas regiones del mundo; es una sustancia tóxica y acumulativa que afecta a múltiples sistemas del cuerpo humano, entre los principalmente afectados son el sistema cardiovascular, sistema nervioso, sistema circulatorio y el aparato digestivo y renal. Los niños son especialmente susceptibles a las patologías ocasionadas por los efectos neurotóxicos del plomo, y aún los niveles relativamente bajos de exposición pueden llegar a ocasionar algún tipo de daño neurológico grave y en algunos casos irreversibles [26].

El plomo y las sustancias de plomo se utilizan en una gran variedad de productos y están presentes en los hogares y sus alrededores lo que incluye pintura, cerámica, tuberías, materiales de plomería, soldaduras, gasolina, baterías, municiones y cosméticos [27].

2.4 CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS

La cuantificación de metales pesados proporciona información del grado de contaminación que contiene los alimentos que se consumen, como parte de la inocuidad alimentaria los organismos internacionales, empresas importadoras y certificaciones a nivel de procesadoras de alimentos integran como parámetro de calidad e inocuidad evaluar el contenido de metales pesados en los alimentos.

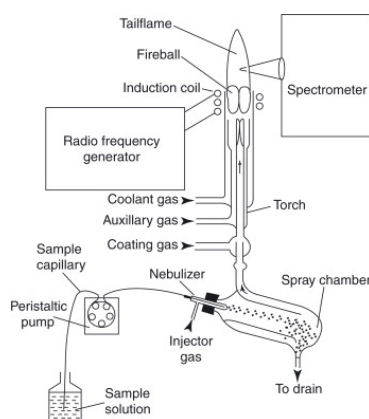
La primera técnica instrumental por ICP-OES para análisis espectroscópico fue realizado en 1956 por Eugen Bădărău. En el año de 1964 Stanley Greenfield trabajando en Albright & Wilson fue pionero en el uso del ICP para análisis no experimental. La empresa KROTON en el año de 1975 fue quien produjo la primera máquina comercial.

2.5 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES).

La espectrometría de emisión óptica (OES) es una técnica importante para el análisis elemental de una amplia gama de materiales, mediante esta técnica se han descubierto muchos elementos; es el procedimiento más comúnmente utilizado para la medición de trazas de elementos en rocas, agua, suelo, productos manufacturados y muestras biológicas. La técnica se utiliza además para monitorear los niveles o cantidades de elementos en el medio ambiente; es fundamental esta técnica en la metalurgia, en la industria de semiconductores y es de especial importancia en el control de producción de materias primas y productos terminados [28].

Las fuentes de plasma acoplado inductivamente (ICP) han generado una revolución en el análisis de múltiples elementos. El plasma se genera a partir de campos magnéticos de radiofrecuencia (RF) inducidos por una bobina de cobre enfriada por agua o aire, enrollada alrededor de un tubo de cuarzo. El gas argón fluye a través de una antorcha, que consta de tres tubos concéntricos generalmente construidos de sílice fundida, el plasma se inicia al ingresar la corriente de argón con electrones suministrados por una bobina de Tesla, estos electrones que se desprenden de los átomos de argón generan conductancia y las partículas cargadas se calientan por acoplamiento inductivo hasta alcanzar temperaturas de -7000 a 8000 K [29].

Fig. 1 Esquema de una fuente de plasma acoplado inductivamente para la espectroscopía de emisión óptica.



2.6 REGLAMENTO COMUNIDAD EUROPEA N° 1881/2006.

La Unión Europea la conforman 27 países de Europa, en la cual las naciones miembros de esta organización delegan parte de su soberanía en instituciones para la toma de decisiones en varios temas de interés común como el de seguridad alimentaria.

En el ámbito de la seguridad de los alimentos la Unión Europea tiene como política de seguridad alimentaria ocuparse de los alimentos “de la granja a la mesa” y su principal objetivo es el poder garantizar de alimentos seguros y nutritivos, con un alto grado de salud y bienestar de los animales y plantas. Además de proveer una información clara sobre el origen, contenido y etiquetado [30].

El reglamento de la Comisión de las Comunidades Europeas de 19 de diciembre de 2006 por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios, establece que el contenido máximo debe establecerse a un nivel estricto que pueda conseguirse razonablemente si se aplican buenas prácticas pesqueras, agrícolas y de producción, teniendo en cuenta el riesgo relacionado con el consumo del alimento [31].

CAPÍTULO 3

3 METODOLOGÍA

La metodología utilizada en la investigación es de tipo cuantitativa, en la cual se aplicó el método instrumental de la espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para la determinación simultánea de dos metales pesados (cadmio y plomo) usando la lectura axial. Se aplica para mediciones de alta sensibilidad y permite la detección de elementos traza en muestras con reducida concentración. Previo a la cuantificación de los metales pesados, se procesa la muestra seca mediante la digestión ácida por microondas que mediante acción de altas temperaturas, presiones en combinación con ácido nítrico concentrado y libre de metales permite descomponer los metales de la muestra y disolverlos para su posterior análisis.

En la Tabla 4. se describe la operacionalización de variables e indicadores de la experimentación:

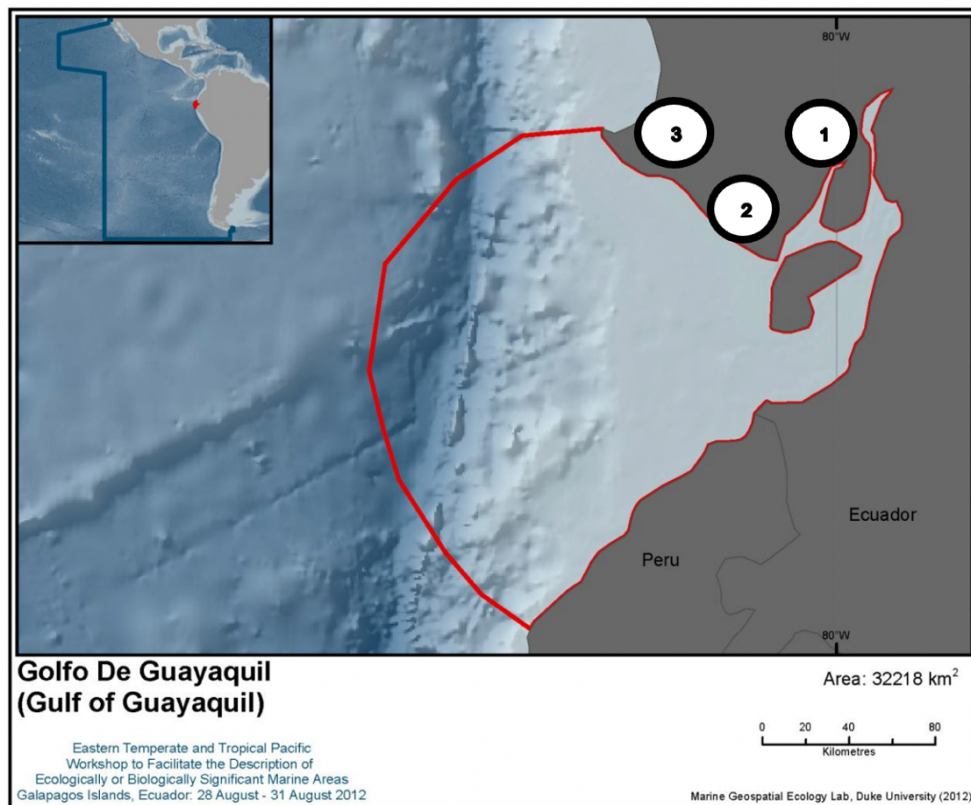
Tabla 4. Operacionalización de variables.

| Variables | Definición conceptual | Dimensión | Indicadores | Metodología |
|---|---|---|---|---|
| Variable independiente: Toxicología del Molusco bivalbo de la especie <i>Anadara tuberculosa</i> | Los moluscos bivalbos son animales marinos que poseen una concha compuesta por dos valvas unidas por una bisagra. | Toxicología a nivel de metales pesados. | Concentración de metales pesados cadmio y plomo (ppm) | Secado, Digestión ácida por microondas. |
| Variable dependiente: Concentración de metales pesados cadmio y plomo. | Los moluscos bivalbos tiene la capacidad de acumular metales pesados en sus tejidos debido a su filtración activa de agua y alimentación. | Método para determinar metales pesados. | mg/Kg de base seca. Metales: Cadmio y Plomo | ICP-OES: Espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente. |

3.1 MUESTREO

Se realizó la selección de tres zonas de importante interés comercial y de biodiversidad del Golfo de Guayaquil, que fueron ubicadas en el Puerto “El Morro”, Mercado Municipal de Playas y Mercado de Mariscos de la Libertad; los dos primeros, ubicados en la provincia del Guayas y el tercero, en la provincia de Santa Elena respectivamente. Las ubicaciones de muestreo poseen cercanía con el área costera, estuario y cuerpos de agua donde se produce todo el ciclo biológico de la especie.

Fig. 2 Sitios de muestreo (1) Puerto El Morro, (2) Playas y (3) La Libertad para la recolección de la especie *Anadara tuberculosa*[32].



El tamaño de la muestra es de 33 especies de *Anadara tuberculosa*, las cuales fueron recolectadas de forma aleatoria en las 3 zonas de muestreo. Las muestras fueron almacenadas y transportadas al laboratorio para su posterior análisis; en la Tabla 5 se describe las coordenadas, lugar y número de muestras.

Tabla 5. Ubicaciones de las zonas de muestreo y número de muestras

| Coordenadas | Lugar | Número de muestras |
|------------------------|------------------------------------|--------------------|
| 2,61024°S, 80,30111°O | Puerto El Morro | 11 |
| 2,63579°S, 80,38802 °O | Mercado Municipal de Playas | 11 |
| 2,22692°S, 8090675°O | Mercado de mariscos de La Libertad | 11 |

3.2 EQUIPOS

Los equipos utilizados para la cuantificación fueron, un espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) de la marca Thermo Scientific, el cual se compone además de un chiller marca Thermo Scientific modelo iCAP 7400 DUO. Además, un automuestreador marca CETAC modelo ASX-560; para la digestión ácida por microondas se utilizó el equipo de la marca CEM modelo MARS 6. Para el pesaje de la muestra, se utilizó una balanza analítica marca Satorius modelo ENTRIS II; se monitorearon las condiciones ambientales del ensayo con un termohigrómetro digital.

3.3 MATERIALES

- Tubos de digestión de Teflon PFA 55ml.
- Balones de aforo (para preparación de soluciones), Clase A.
- Pipetas graduadas 10ml, Clase A.

3.4 REACTIVOS

- Agua purificada, grado I.
- Ácido nítrico libre de metales, pureza del 69%, Marca: Fisher Scientific.
- Gas argón 99,99999%, grado 5,0 ultrapuro.
- Gas nitrógeno 99,99999%, grado 5,0 ultrapuro.

3.5 MATERIAL DE REFERENCIA

- Solución de cadmio de concentración 1000 mg/l, marca: Sigma-Aldrich.
- Solución de plomo de concentración 1000 mg/l, marca: Sigma-Aldrich.

3.6 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

- a. Previo al procesamiento de la muestra se verificaron las condiciones ambientales.
- b. La preparación de la muestra consiste en:
 - Secar la muestra en un crisol a una temperatura de 110 °C hasta peso constante.
 - Triturar en un mortero hasta obtener una muestra muestra homogénea.
- c. Se pesó la muestra en un disco antiestático la cantidad de 0,5 gramos y se introduce la muestra en un tubo de teflon PFA CEM (Capacidad: 50 mL).
- d. Se adicionó 10 mL de ácido nítrico concentrado y libre de metales, y se cierra el tubo luego de 15 minutos de haber adicionado el ácido.
- e. Se realizó la digestión ácida según el método predeterminado del equipo descrito en la Tabla 6.

Tabla 6. Temperatura y presión para la digestión ácida de muestras.

| Etapa | Temperatura (°C) | Presión (Psi) | Tiempo (min) |
|---------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 | 200 | 800 | 20 |
| Enfriamiento | - | - | 30 |

- f. Se filtró mediante papel filtro cuantitativo libre de cenizas y se aforó a un volúmen de 50 mL.
- g. Se cuantificaron las muestras de manera directa, en el equipo mediante lectura axial los metales pesados (cadmio y plomo), cuyo resultado se expresa en partes por millón.

3.7 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS

Se realizó el tratamiento estadístico de datos en el programa SPSS. Se calcularon las medidas de tendencia central como la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación. Para determinar si la media de valores cuantificados de metales pesados superan el límite permisible se aplicó la prueba t de student.

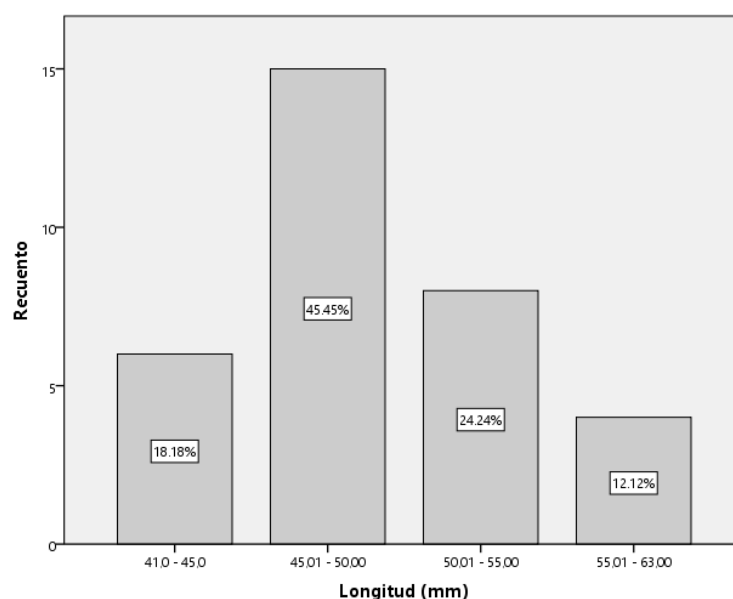
CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS

4.1 DETERMINACIÓN DE DIMENSIONES DE LA ESPECIE *ANADARA TUBERCULOSA*.

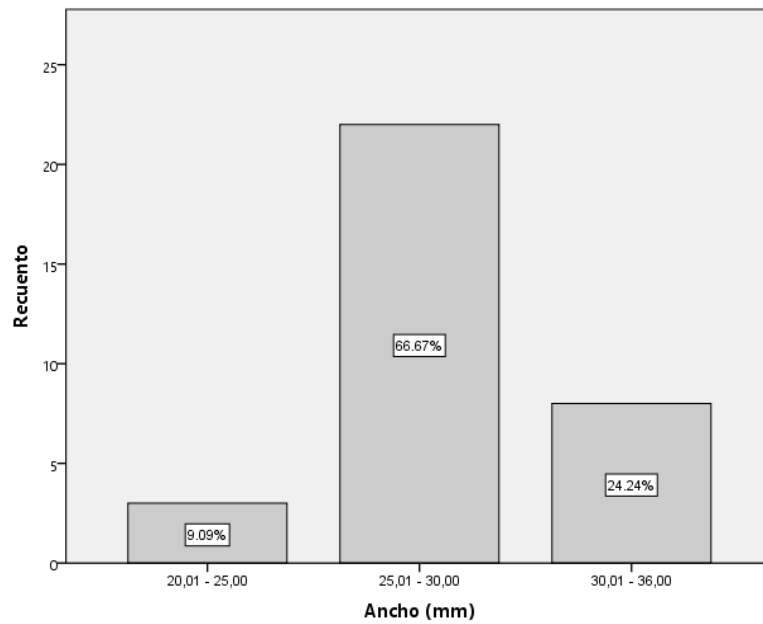
Las especies que se analizaron en el estudio presentaban un tamaño máximo de 62,54 mm de largo por 35,53 mm de alto, un tamaño mínimo de 41,35 mm de largo por 21,23 mm de alto. En la figura 3 se grafican los rangos de longitud, mientras que, en la figura 4 se representa la altura de las especies evaluadas.

Fig. 3 Medidas de longitud de la especie evaluadas en el estudio.



La Figura 3 indica que las medidas de longitud de las especie evaluadas, muestran que el mayor porcentaje es de 45,45% se sitúa en el rango de 45,01 - 50,00 mm; existe un porcentaje del 18,18% de especies que se encontrarían por debajo del talla mínima de 45 mm LT, la cual se encuentra establecida como veda permanente.

Fig. 4 Medidas de altura de las especies evaluadas en el estudio.



Como se observa en la Figura 4, esta muestra que el 66,67% de las especies evaluadas en la investigación poseen una altura entre 25,01-30,00 mm. La segunda categoría que se encuentra entre 30,01 - 36,00 mm tiene un porcentaje del 24,24% y con un valor de 9.09% están las especies que poseen entre 20,01 - 25,00 mm.

4.2 RESULTADOS ANALÍTICOS

En la Tabla 7 se registran los resultados obtenidos de la determinación de la concentración de Cadmio y Plomo en la especie *Anadara tuberculosa*, las concentraciones están expresadas en mg/Kg en base seca.

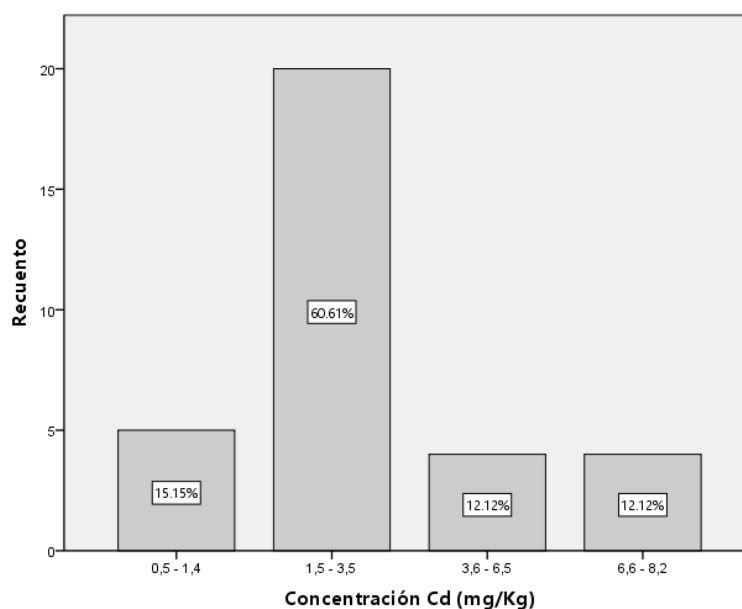
Tabla 7. Concentraciones de cadmio y plomo en *Anadara tuberculosa* (mg/Kg) en base seca.

| Muestra | Cadmio | Plomo |
|----------------|---------------|--------------|
| PM-01 | 1,1 | 0,2 |
| PM-02 | 3,6 | 0,3 |
| PM-03 | 7,5 | 0,5 |
| PM-04 | 2,5 | 0,1 |
| PM-05 | 2,7 | 0,4 |
| PM-06 | 1,7 | 0,8 |
| PM-07 | 6,9 | 0,3 |
| PM-08 | 8,2 | 1,2 |
| PM-09 | 1,3 | 0,3 |
| PM-10 | 3,4 | 0,2 |
| PM-11 | 2,4 | 0,0 |
| MP-01 | 8,0 | 0,1 |
| MP-02 | 1,6 | 0,5 |
| MP-03 | 1,7 | 0,4 |
| MP-04 | 1,6 | 0,6 |
| MP-05 | 0,9 | 0,3 |
| MP-06 | 1,9 | 0,3 |
| MP-07 | 0,5 | 0,3 |
| MP-08 | 1,6 | 2,8 |
| MP-09 | 1,4 | 0,7 |
| MP-10 | 2,3 | 1,1 |
| MP-11 | 2,1 | 0,4 |
| ML-01 | 3,8 | 0,4 |
| ML-02 | 2,8 | 0,5 |
| ML-03 | 2,7 | 0,2 |
| ML-04 | 1,6 | 1,5 |
| ML-05 | 2,1 | 0,6 |
| ML-06 | 1,7 | 0,4 |
| ML-07 | 3,3 | 0,6 |
| ML-08 | 4,4 | 0,6 |
| ML-09 | 1,9 | 0,6 |
| ML-10 | 2,5 | 0,4 |
| ML-11 | 5,2 | 0,4 |

4.2.1 CADMIO EN ANADARA TUBERCULOSA

En la Figura 5, se muestra la representación gráfica en un histograma de las concentraciones de Cadmio en mg/Kg en base seca de las 33 muestras analizadas, en el cual se identifica que el 15,15% de las muestras se encuentran por debajo del límite (1,5 mg/Kg) establecido por el Reglamento de la Comunidad Europea N°1881/2016. En el rango de 1,5 - 3,5 mg/Kg de Cadmio se encuentra en mayor porcentaje que es del 60,61% y con un porcentaje del 12,12% para ambos rangos de 3,6 - 6,5 y 6,6 - 8,2 mg/Kg.

Fig. 5 Concentración en mg/Kg en base seca de Cadmio en la especie *Anadara tuberculosa*.



En la Tabla 8 se muestra los niveles máximos cuantificados de Cadmio en la especie *Anadara tuberculosa* del presente estudio y de otros sectores costeros del Ecuador. Se puede identificar que los niveles bioacumulados en la especie corresponde a la exposición en el hábitat en los cuales se desarrolla.

Tabla 8. Contenido de Cadmio evaluado en *Anadara tuberculosa* en sectores de la Costa Ecuatoriana

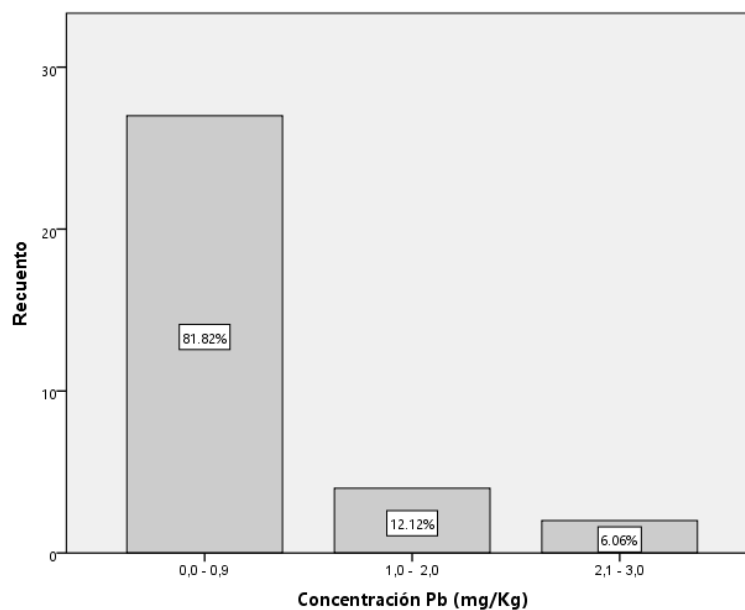
| Autores del estudio | K. Cedeno, 2023 | B. Villón, 2022 [33] | A. Lozano, 2021 [34] |
|------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| Concentración máxima (mg/Kg) | 8,20 | 0,44 | 0,98 |

4.2.2 PLOMO EN ANADARA TUBERCULOSA

En la Figura 6, se representa en un histograma las concentraciones de Plomo en mg/Kg en base seca de las 33 muestras analizadas, en el cual se identifica que el 81,82% de las muestras se encuentran por debajo del límite (1,0 mg/Kg) establecido por el Reglamento de la Comunidad Europea 1881/2016.

En el rango de 1,0 – 2,0 mg/Kg de Plomo presenta un porcentaje del 12,12% y en el rango de 2,1 - 3,0 mg/Kg está representado por un 6,06%.

Fig. 6 Concentración en mg/Kg en base seca de Plomo en la especie *Anadara tuberculosa*.



En la Tabla 9, se identifica las concentraciones máximas cuantificadas en *Anadara Tuberculosa* del presente estudio y otros autores, en sectores de la costa Ecuatoriana. Se puede identificar que existe incremento de bioacumulación en función del tiempo.

Tabla 9. Contenido de Cadmio evaluado en *Anadara tuberculosa* en sectores de la Costa Ecuatoriana.

| Autores del estudio | K. Cedeno, 2023 | M. Santana, 2022 [35] | A. Lozano, 2021 [34] |
|-------------------------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Concentración máxima (mg/Kg) | 3,00 | 2,969 | 0,41 |

4.3 ANALISIS ESTADÍSTICO

4.3.1 ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA Y PRUEBA T

Los valores de la estadística descriptiva básica de la cuantificación de Cadmio, muestran que los datos constan de una media de 2,93; desviación estándar de 2,04 y varianza de 4,177; lo que indica una dispersión alta de los datos. El valor mínimo cuantificado es de 0,5 mg/Kg y un máximo de 8,2 mg/Kg.

Los resultados de la estadística descriptiva de la cuantificación de Plomo en la especie, indican que el valor máximo cuantificado es de 3,00 mg/Kg; llegando a encontrar especies que se encuentran libres de plomo. La media de los datos de la concentración de plomo es de 0,68 con una desviación estandar de 0,70 y varianza de 0,492 lo que caracteriza al grupo de datos con una baja dispersión de los datos.

En el presente estudio, se llevó a cabo una prueba t para comparar las medias de los datos de las concentraciones de Cadmio y Plomo. El objetivo de esta prueba es determinar si existen diferencias significativas entre los valores objetivos de prueba, los cuales son los límites permisibles que establece la Comunidad Europea; la prueba fue realizada con un nivel de confianza del 99,9%.

En la Tabla 10 se presentan los resultados de la prueba t para los datos de la concentración de Cadmio en *Anadara tuberculosa*, en los cuales el valor estadístico de t es de 4,037 y un valor de p que es igual a 0. Dado que el valor de p fue menor que el de significancia establecido de 0,01, se rechaza

la hipótesis nula y se concluye que existe diferencia significativa entre la media de los datos y el valor objetivo.

Tabla 10. Resultados de la prueba t para los datos de la concentración de Cadmio en la especie *Anadara tuberculosa*.

| | Valor de prueba = 1,5 (mg/kg) | | | | | |
|--------|-------------------------------|----|------------------|----------------------|--|----------|
| | t | gl | Sig. (bilateral) | Diferencia de medias | 99.9% de intervalo de confianza de la diferencia | |
| | | | | | Inferior | Superior |
| CADMIO | 4,037 | 32 | 0,000 | 1,43636 | 0,1479 | 2,7249 |

Para las concentraciones de Plomo, el valor de p obtenido en la prueba t fue 0,014; lo cual indica que es significativamente mayor que el nivel de significancia 0,01. Como se describe los resultados en la Tabla 11, se concluye que la media poblacional de las muestras analizadas no supera el valor objetivo de 1,0 mg/Kg.

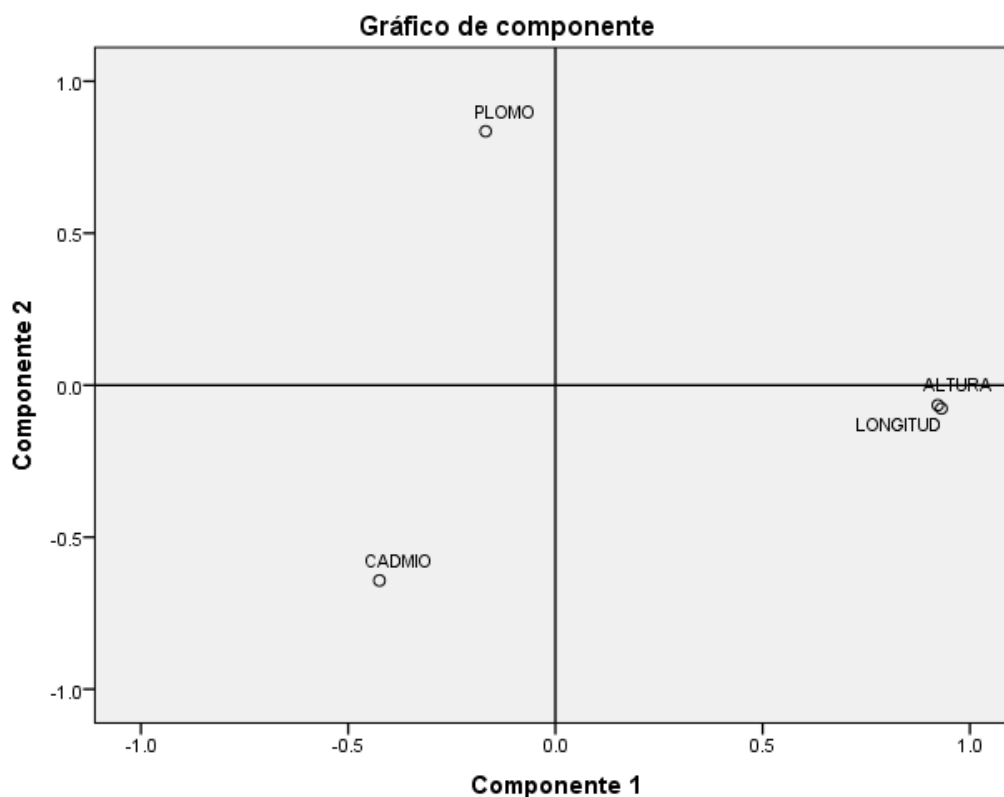
Tabla 11. Resultados de la prueba t para los datos de la concentración de Plomo en la especie *Anadara tuberculosa*.

| | Valor de prueba = 1,0 (mg/Kg) | | | | | |
|-------|-------------------------------|----|------------------|----------------------|--|----------|
| | t | gl | Sig. (bilateral) | Diferencia de medias | 99.9% de intervalo de confianza de la diferencia | |
| | | | | | Inferior | Superior |
| PLOMO | -2,605 | 32 | 0,014 | -0,31818 | -0,7605 | 0,1241 |

4.3.2 Correlación de las concentraciones de metales pesados (Cd y Pb) en *Anadara tuberculosa* con las medidas de longitud y altura de la especie.

Las variables del estudio analizadas en el presente estudio, es la concentración de Cadmio y Plomo en *Anadara tuberculosa*, además de la longitud y altura de la especie. Se realizó el estudio de la relación entre variables mediante el análisis de componentes principales (PCA), en el cual se identificó que poseen una correlación negativa lo cual es indicativo de que no existe relación entre las variables, a excepción de la correlación débil (0,804) entre la longitud y altura de la especie, que se debe a las características morfológicas propias de la especie.

Fig. 7 Análisis de componentes principales de las variables de estudio (concentración de Cd y Pb, longitud y altura).



CAPITULO 5

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se ha logrado identificar la metodología experimental apropiada para la cuantificación de metales pesados Cadmio y Plomo en moluscos bivalvos. Esto implica que se ha seleccionado el método 6010D emitido por la EPA, en el cual se reconoció la aplicabilidad para la cuantificación de los metales pesados Cadmio y Plomo, mediante la técnica de ICP-OES.
- Se ha llevado a cabo la cuantificación de contenido bioacumulado de cadmio y plomo en la especie *Anadara tuberculosa* del Golfo de Guayaquil utilizando la técnica de ICP-OES. Se logró cuantificar un contenido máximo de 8,2 mg/Kg de Cadmio y 3.0 de Plomo, en un total de 33 especies evaluadas en el presente estudio. Se pudieron identificar posibles factores que contribuyen a la contaminación por metales pesados en las especies marinas del Golfo de Guayaquil, las cuales están relacionadas con la actividad turística de la zona, especialmente en el Puerto El Morro, que tiene como atractivos el paseo en lanchas o embarcaciones que utilizan combustibles fósiles.
- Otro de los factores que pueden generar contaminación es el aumento en las actividades de mantenimiento y reparación del transporte marítimo de embarcaciones que se utilizan para la pesca artesanal e industrial. Los factores mencionados anteriormente son preliminarmente los principales, entre varios, que tendrían un alto impacto en la contaminación del Golfo de Guayaquil.

Existe además dos elementos del ecosistemas importantes para realizar estudios a nivel de metales que son el agua y el sedimento del estuario del Golfo de Guayaquil, debido a que son parte del medio con el que interacciona durante todo el ciclo vital la especie *Anadara tuberculosa* y en con el cual su metabolismo se nutre.

- Se ha realizado la comparación mediante una *prueba t* entre los niveles de Cadmio y Plomo en la especie y los límites máximos permisibles establecidos por el Reglamento N° 1881/2006 de la Unión Europea para moluscos bivalbos. Se concluye que para la media de los datos del contenido de Cadmio el valor supera el límite permisible; y para la media de los datos de la concentración de Plomo se encuentra dentro de los límites permisibles.

De acuerdo a la valoración establecida del contenido de metales pesados de cadmio y plomo se puede determinar los límites de ingesta diaria a los cuales estarían expuestos los consumidores.

5.2 RECOMENDACIONES

- En virtud de las cantidades que se han cuantificado de biocumulación en la especie *Anadara tuberculosa* se vuelve indispensable realizar y establecer un programa de monitoreo continuo para evaluar los metales pesados en la especie marina y su entorno.
- Se ha indentificado que en los sectores del Golfo de Guayaquil existe cada vez un incremento en las actividades comerciales, turísticas, industriales y de pezca; por lo cual se requiere profundizar el estudio, identificando las fuentes de contaminación en la especie *Anadara tuberculosa*.
- Se debe realizar una programa de comunicación para la educación y concienciación a la población local y consumidores sobre el riesgo por exposición e ingesta de metales pesados.

REFERENCIAS

- [1] D. Moreno and M. Riol, "Presencia de metales pesados en moluscos comercializados en fresco: análisis comparativo," *Rev. ...*, vol. 22, no. JANUARY 2005, pp. 1–7, 2005, Accessed: Oct. 11, 2021. [Online]. Available:
https://www.researchgate.net/publication/26619027_Presencia_de_metales_pesados_en_moluscos_comercializados_en_fresco_analisis_comparativo.
- [2] E. Prado Carpio *et al.*, "Importancia de la producción de la concha prieta (*Anadara tuberculosa*) en las costas ecuatorianas," *Rev. ESPAMCIENCIA*, vol. 11, no. 1, pp. 34–46, 2020, doi: 10.51260/revista_espamciencia.v11i1.209.
- [3] "REGLAMENTO (CE) N o 1881/2006 DE LA COMISIÓN." Accessed: Oct. 11, 2021. [Online]. Available:

http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out123_en.pdf.

- [4] C. Polo Bravo and L. Sulca Quispe, "METALES PESADOS: FUENTES Y SU TOXICIDAD SOBRE LA SALUD HUMANA," *Ciencias*, vol. 2, no. 1, pp. 20–36, Sep. 2019, doi: 10.33326/27066320.2018.1.842.
- [5] A. M. Eugenia, F. Leticia, and G. Julio, "Cadmio. Efectos en la Salud y el Ambiente," *Inf. Med.*, vol. 11, no. 11, pp. 597–605, 2009, Accessed: Oct. 11, 2021. [Online]. Available: <https://web.b.ebscohost.com/ehost/detail/detail?vid=0&sid=d4843f22-4591-4e6d-843f-851d637a0484%40sessionmgr103&bdata=Jmxhbmc9ZXMmc2l0ZT1laG9zdC1saXZI#db=a9h&AN=49805653>.
- [6] C. Nava-Ruiz and M. Méndez-Armenta, "Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio)," *Arch. Neurociencias*, vol. 16, no. 3, pp. 140–147, 2011.
- [7] N. Y. Collaguazo, H. Ayala Armijos, and G. Machuca Loja, "Cuantificación de metales pesados en *Anadara tuberculosa* (Mollusca bivalvia) del estero Huaylá de Puerto Bolívar, por espectrofotometría de absorción atómica," *Rev. Cienc. UNEMI, ISSN-e 1390-4272, Vol. 10, N°. 24, 2017 (Ejemplar Dedic. a Septiembre (Suplemento en Tecnol. Converg. págs. 1-10, vol. 10, no. 24, pp. 1–10, 2017, Accessed: Sep. 18, 2021. [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6430729&info=resumen&idioma=ENG>*.
- [8] C. Cabanilla, "Comercialización de la concha prieta (*Anadara tuberculosa* y *A. similis*) en los principales puertos de la costa ecuatoriana..," 2010, Accessed: Oct. 11, 2021. [Online]. Available: <https://aquadocs.org/handle/1834/4796>.
- [9] A. E. Arias, M. Karen, and V. Castro Molina, "ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL Facultad de Ingeniería Marítima, Ciencias Biológicas, Oceánicas y Recursos Naturales."
- [10] E. ; Mora, J. ; Moreno, V. ; Jurado, and L. Flores, "La pesquería de la concha prieta (*Anadara tuberculosa* y *Anadara similis*) en el 2009: indicadores pesqueros y condición reproductiva en la zona sur y norte

- de Ecuador Item Type Journal Contribution,” Accessed: Oct. 11, 2021. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/1834/4795>.
- [11] M. N. Gil, A. Torres, M. Harvey, and J. L. Esteves, “Metales pesados en organismos marinos de la zona costera de la Patagonia argentina continental,” *Rev. Biol. Mar. Oceanogr.*, vol. 41, no. 2, pp. 167–176, Dec. 2006, doi: 10.4067/S0718-19572006000200004.
- [12] C. Yan *et al.*, “Switchable hydrophilicity solvent-based preconcentration for ICP-OES determination of trace lead in environmental samples,” *Microchem. J.*, vol. 168, p. 106529, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.MICROC.2021.106529.
- [13] I. DE Los Recursos Bioacuáticos Y Su Ambiente, “INSTITUTO PÚBLICO DE INVESTIGACIÓN DE ACUICULTURA Y PESCA.”
- [14] V. S. Kennedy, R. I. E. Newell, A. F. Eble, and Maryland Sea Grant College., “The eastern oyster : *Crassostrea virginica*,” p. 734, 1996.
- [15] WoRMS, “WoRMS - World Register of Marine Species - *Anadara tuberculosa* (G. B. Sowerby I, 1833).” <https://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=504313> (accessed Apr. 16, 2023).
- [16] L. Flores, R. Licandeo, L. A. Cubillos, and E. Mora, “Intra-specific variability in life-history traits of *Anadara tuberculosa* (Mollusca: Bivalvia) in the mangrove ecosystem of the Southern coast of Ecuador,” *Rev. Biol. Trop.*, vol. 62, no. 2, pp. 473–482, 2014, doi: 10.15517/rbt.v62i2.8501.
- [17] R. A. Cruz, C. Fonseca Rodríguez, and F. Chavarría-Solera, “Comparación de la composición química proximal de la carne de *Anadara Tuberculosa* y *A. Similis* (Bivalvia: Arcidae) de Chomes, Puntarenas, Costa Rica,” *Rev. Ciencias Mar. y Costeras*, vol. 3, p. 95, 2012, doi: 10.15359/revmar.4.6.
- [18] “Record | Clearing-House Mechanism | CHM | CBD.” <https://chm.cbd.int/pdf/documents/marineEbsa/204049/7> (accessed Feb. 23, 2023).
- [19] IBAs de Ecuador, “Wayback Machine מפת מובלעות ימיות,” Accessed: Apr. 16, 2023. [Online]. Available: <https://web.archive.org/web/20090126162411/http://darwinnet.org/d>

ocs/lbas_RT/EC030.pdf.

- [20] M. M. Armijos and T. S. Montolío, “Ecosistema Guayas (Ecuador). Medio ambiente y Sostenibilidad,” *Rev. Tecnológica ESPOL*, vol. 21, pp. 1–6, 2008.
- [21] Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico, “Metales pesados,” 1989. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/prob-amb/metales_pesados.aspx (accessed Apr. 16, 2023).
- [22] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, “Metales pesados | Argentina.gob.ar.” <https://www.argentina.gob.ar/ambiente/control/productos-quimicos/metales-pesados> (accessed Apr. 16, 2023).
- [23] Instituto Nacional de cancer, “Cadmio - NCI,” *Instituto Nacional de cancer*, 2019. <https://www.cancer.gov/espanol/cancer/causas-prevencion/riesgo/sustancias/cadmio> (accessed Apr. 30, 2023).
- [24] N. T. Program, “Report on Carcinogens: Cadmium and Cadmium Compounds,” 2011, Accessed: Apr. 30, 2023. [Online]. Available: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>.
- [25] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, “Resumen de Salud Pública: Plomo (Lead) | PHS | ATSDR,” *Resúmenes de Salud Pública*, 2016. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs13.html (accessed Apr. 30, 2023).
- [26] “Plomo - OPS/OMS | Organización Panamericana de la Salud⁺.” <https://www.paho.org/es/temas/plomo> (accessed Apr. 30, 2023).
- [27] U. S. EPA, “U.S. EPA Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils,” *US EPA*. 2019, Accessed: Jun. 14, 2022. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/esam/us-epa-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-and-oils>.
- [28] R. M. Twyman, “Atomic Emission Spectrometry - Principles and Instrumentation,” in *Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition*, Elsevier, 2004, pp. 190–198.
- [29] “Inductively Coupled Plasma - an overview | ScienceDirect Topics.”

- <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/inductively-coupled-plasma> (accessed Jul. 05, 2023).
- [30] U. Europea, “Seguridad de los alimentos⁺.” https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/food-safety_es (accessed Jul. 05, 2023).
- [31] CE, “REGLAMENTO (CE) N o 1881/2006 DE LA COMISIÓN.” Accessed: Jul. 05, 2023. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out123_en.pdf.
- [32] EBSA, “EBSA-Additional figures Golfo de Guayaquil Ubicación del golfo de Guayaquil.”
- [33] C. De Biología Título, D. De, C. De Cadmio, and B. Autor, “Determinación de concentraciones de cadmio y mercurio en concha prieta, *Anadara tuberculosa* Sowerby, 1833, agua y sedimento del refugio de vida silvestre manglares El Morro,” Nov. 2022, Accessed: Aug. 19, 2023. [Online]. Available: <https://repositorio.upse.edu.ec/handle/46000/8851>.
- [34] U. De Guayaquil, E. Omar, M. Solórzano, L. Beatriz, and P. Santos, “Determinación de la contaminación por cadmio y plomo en agua, sedimentos y *Anadara tuberculosa* en el área de manglar de Balao, Provincia de Guayas,” 2021, Accessed: Aug. 19, 2023. [Online]. Available: <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/56787>.
- [35] S. Zambrano, M. De, L. Ángeles, Z. Lucas, and F. Nicolas, “ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA AGROPECUARIA DE MANABÍ MANUEL FÉLIX LÓPEZ CARRERA DE MEDIO AMBIENTE INFORME DE TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PREVIO A TEMA: CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS MERCURIO Y PLOMO EN CONCHA PRIETA (*Anadara tuberculosa*) DEL REFUGIO DE VIDA SILVESTRE ISLA CORAZÓN Y FRAGATAS AUTORES.”

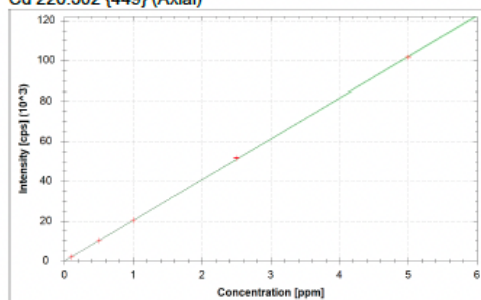
APÉNDICES Y ANEXOS

ANEXO 1: Curva de calibración del estandar de Cadmio y Plomo.

Labbook Proyecto-Conchas-MetalesPesados.imexp

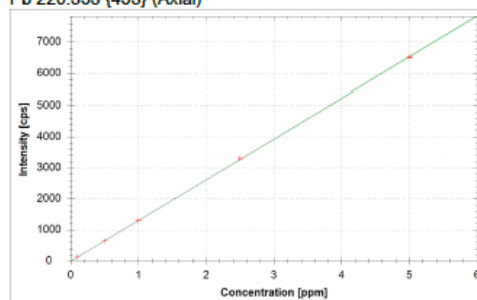
Calibration Graphs

Cd 226.502 {449} (Axial)



$f(x) = 20412.3096 \cdot x + -1.0049$
 $R^2 = 0.9999$
 BEC = 0.000 ppm
 LoD = 0.0004 ppm

Pb 220.353 {453} (Axial)



$f(x) = 1308.9884 \cdot x + -5.9988$
 $R^2 = 1.0000$
 BEC = -0.005 ppm
 LoD = 0.0023 ppm

ANEXO 2: Configuración de la lectura en axial y longitud de onda para la medición de Cadmio y Plomo.

| Symbol | Wavelength (nm) / Order | Measure Mode | Internal Standard |
|--------|-------------------------|--------------|-------------------|
| Cd | 226.502 {449} | Axial | |
| Pb | 220.353 {453} | Axial | |
| Cr | 283.563 {119} | Axial | |
| Ni | 221.647 {452} | Axial | |
| Cu | 324.754 {104} | Axial | |
| Zn | 213.856 {458} | Axial | |

ANEXO 3: Cuantificación de metales pesados del reactivo ácido nítrico con agua tipo 1.

Concentrations report

5/24/2023 10:37:59 PM



LabBook Proyecto-Conchas-MetalesPesados.imexp

Sample RINSE
 Analysis Date 4/20/2023 2:25:07 PM

Dilution Factor 1

| | Cd 226.502 {449} (Axial) | Pb 220.353 {453} (Axial) | Cr 283.563 {119} (Axial) | Ni 221.647 {452} (Axial) | Cu 324.754 {104} (Axial) | Zn 213.856 {458} (Axial) |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Concentration average | 0.000 ppm | 0.000 ppm | 0.000 ppm | 0.000 ppm | -0.001 ppm | -0.004 ppm |
| Concentration per Run 1 | 0.000 ppm | 0.000 ppm | 0.000 ppm | -0.001 ppm | -0.001 ppm | -0.004 ppm |
| Concentration per Run 2 | 0.000 ppm | 0.000 ppm | 0.000 ppm | 0.000 ppm | -0.001 ppm | -0.004 ppm |
| Concentration per Run 3 | 0.000 ppm | 0.000 ppm | 0.000 ppm | 0.000 ppm | -0.001 ppm | -0.004 ppm |
| Concentration RSD | 59.2 % | 32.9 % | 157.8 % | 79.4 % | 3.3 % | 1.2 % |

