




C A P Í T U L O 3

Concentraciones de metales trazas en aguas superficiales de cinco ríos ecuatorianos y su comparación con estándares internacionales de calidad del agua

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.273122514073>

Julio Cesar Torres Puentes

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas,
Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Ecuador.
<https://orcid.org/0000-0002-1290-5240>

Zambrano Paz Kevin Adrián

Graduado del programa de Maestría en Química, Mención Química Ambiental de la Universidad Técnica de Manabí. Gobierno Autónomo descentralizado municipal de El Carmen; Facultad de ingeniería, industria y arquitectura. Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí.
<https://orcid.org/0009-0004-1359-1724>

José Edwin Vera Loor

Graduado del programa de Maestría en Química, Mención Química Ambiental de la Universidad Técnica de Manabí.
<https://orcid.org/0009-0004-3249-9181>

Sayda Herrera Reyes

Graduado del programa de Maestría en Química, Mención Química Ambiental de la Universidad Técnica de Manabí.
<https://orcid.org/0000-0002-7226-5345>

María Holguín Zapata

Graduado del programa de Maestría en Química, Mención Química Ambiental de la Universidad Técnica de Manabí.
<https://orcid.org/0009-0001-2105-429X>

Gema Alexandra Anchundia Vélez

Graduado del programa de Maestría en Química, Mención Química Ambiental de la Universidad Técnica de Manabí.
<https://orcid.org/0009-0008-5609-1008>

Erika Mendez Manzano

Graduado del programa de Maestría en Química, Mención Química Ambiental de la Universidad Técnica de Manabí.
<https://orcid.org/0009-0009-3025-2018>

Diana Carolina Mero Acosta

Graduado del programa de Maestría en Química, Mención Química Ambiental de la Universidad Técnica de Manabí.
<https://orcid.org/0009-0003-1730-3585>

Moreira Vasquez Carmen María

Graduado del programa de Maestría en Química, Mención Química Ambiental de la Universidad Técnica de Manabí.
<https://orcid.org/0009-0002-2609-4941>

María Victoria Vélez Ponce,

Graduado del programa de Maestría en Química, Mención Química Ambiental de la Universidad Técnica de Manabí.
<https://orcid.org/0009-0005-4117-5864>

Lisette Janice Torbay Martillo

Graduado del programa de Maestría en Química, Mención Química Ambiental de la Universidad Técnica de Manabí.
<https://orcid.org/0009-0009-3121-0290>

Jean Carlos Pérez-Parra

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Ecuador.
<https://orcid.org/0000-0002-7971-1782>

Yulixis Cano

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Ecuador.
<https://orcid.org/0000-0003-4442-9039>

Carlos Augusto Morales Paredes

Laboratorio de Análisis Químicos y Biotecnológicos, Instituto de Investigación, Universidad Técnica de Manabí, S/N, Avenida Urbina y Che Guevara, Portoviejo, Ecuador.
Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Técnica Estatal de Quevedo,
<https://orcid.org/0000-0002-2531-4140>

Erika Jahaira Góngora Muñoz

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Ecuador.
<https://orcid.org/0000-0001-9142-4789>

RESUMEN: La contaminación de las fuentes naturales de agua representa un riesgo global para la salud humana y los ecosistemas acuáticos. El objetivo de este estudio fue analizar el contenido de metales totales (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) en 15 muestras de agua superficial recolectadas en mayo 2024 en los ríos: Teaone, Chone, Cajones, Chico y Portoviejo (Ecuador). Los metales fueron cuantificados mediante la espectrometría de emisión óptica plasmática inductivamente acoplada (ICP-OES). Los resultados demostraron que los ríos analizados no cumplen con los requerimientos de los metales trazas establecidos por la normativa ecuatoriana. Las concentraciones

promedio de Al (164–240 µg/L), Cd (2–6 µg/L), Cu (67–74 µg/L), Pb (15,8–19,1 µg/L) y Mn (4–240 µg/L) superaron los valores guía ecuatorianos en la mayoría de las muestras de los ríos analizados (n = 15). Según TULSMA sobre criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, los LMP ecuatorianos para Al, Cd, Cu, Pb y Mn son 100, 1, 5, 1 y 100 µg/L, respectivamente. Por lo tanto, los LMP para Al, Cd, Cu, Pb y Mn fue superior en el 100% de los ríos analizados en este estudio, con excepción a Mn que representó un solo río (20%). Las concentraciones de Cd y Pb superaron estos límites en todos los ríos, y también excedieron los valores de la OMS (3 µg/L para Cd y 10 µg/L para Pb). En cuanto al Co, Ni y Zn se encontró menores al límite de detección. Los niveles de Cd y Pb sugieren una posible influencia antropogénica, lo cual justifica investigaciones de las fuentes de contaminación, a fin de iniciar labores para proteger las zonas más vulnerables.

PALABRAS CLAVE: Aguas superficiales, ríos, metales trazas, Ecuador.

Trace metal concentrations in surface waters of five Ecuadorian rivers and their comparison with international water quality standards

ABSTRACT: The contamination of natural water sources represents a global risk to human health and aquatic ecosystems. The objective of this study was to analyze the total metal content (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) in 15 surface water samples collected in May 2024 from the Teaone, Chone, Cajones, Chico, and Portoviejo rivers (Ecuador). Metals were quantified using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The results showed that the analyzed rivers did not comply with the trace-metal quality requirements established by Ecuadorian environmental regulations. The mean concentrations of Al (164–240 µg/L), Cd (2–6 µg/L), Cu (67–74 µg/L), Pb (15.8–19.1 µg/L), and Mn (4–240 µg/L) exceeded the Ecuadorian guideline values in most of the river samples analyzed (n = 15). According to the *TULSMA* standards on admissible water-quality criteria for the preservation of aquatic and wildlife in freshwater systems, the Ecuadorian maximum permissible limits (MPLs) for Al, Cd, Cu, Pb, and Mn are 100, 1, 5, 1, and 100 µg/L, respectively. Therefore, the concentrations of Al, Cd, Cu, and Pb exceeded their MPLs in 100 % of the rivers analyzed in this study, with the exception of Mn, which exceeded the limit in only one river (20 %). The concentrations of Cd and Pb exceeded these limits in all rivers and were also above the World Health Organization (WHO) guideline values (3 µg/L for Cd and 10 µg/L for Pb). In contrast, Co, Ni, and Zn were found below the detection limit. The elevated Cd and Pb levels suggest a possible anthropogenic influence, underscoring the need to investigate potential pollution sources and to initiate protective measures for the most vulnerable areas.

KEYWORDS: Surface water, rivers, toxic metals, Ecuador

INTRODUCCIÓN

Más de dos tercios de la superficie del planeta están cubiertos de agua, de los cuales el 2,5% es mayoritariamente agua dulce en forma sólida (casquetes polares) o se encuentra en los mantos acuíferos, mientras el resto se agua salada. En consecuencia, solo el 0,4% del mismo está disponible para el uso humano. El agua es un elemento crucial para el progreso de las naciones, la calidad del agua y sus ecosistemas, junto con un buen estado del régimen hidrológico, son parte de los factores que más contribuyen al bienestar humano; sin embargo, esta escasa fracción de agua dulce accesible ha sufrido progresivamente alteraciones nocivas en los últimos tiempos debido a las presiones antrópicas (Mancilla-Villa *et al.*, 2023).

Los ríos son un recurso natural muy importante, cuya calidad es amenazada debido a la explotación que actividades antrópicas ejercen para satisfacer las necesidades económicas y de desarrollo social a través de usos como; aprovechamiento para consumo, uso industrial, generación eléctrica, irrigación, recreación, navegación y descarga de aguas residuales municipales e industriales que pueden contener metales (Sánchez-Gutiérrez & Gómez-Castro, 2021).

Algunos autores reportan la evaluación de metales tóxicos en aguas superficiales para consumo humano tales como: plomo (Pb), Cobre (Cu), hierro (Fe), cadmio (Cd), manganeso (Mn), níquel (Ni), aluminio (Al), cobalto (Co) y cinc (Zn) (Prasad *et al.*, 2022; Villa-Achupallas *et al.*, 2018).

Estos analitos en el agua pueden provocar graves impactos en la salud del cuerpo del consumidor. Ellos después de entrar en el cuerpo humano se absorben, adsorben y acumulan a través del proceso de biomagnificación, que producen impactos negativos para la salud, tales como daño al sistema neurológico, disfunción renal y osificación (Prasad *et al.*, 2022).

La determinación de metales tóxicos en agua se efectúa generalmente utilizando las técnicas de espectroscopía de absorción atómica con llama (FAAS), espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS), espectrometría de emisión óptica plasmática inductivamente acoplada (ICP-OES), espectrometría de masa con plasma inductivamente acoplada (ICP-MS) y con métodos electroquímicos (Rubino & Queirós, 2023; Khunou *et al.*, 2024; Mohammad *et al.*, 2024; Sulejmanović *et al.*, 2022; Yamamoto *et al.*, 2022; Balaram *et al.*, 2023).

En Ecuador, son escasos los estudios sobre cuantificación de metales trazas en aguas superficiales de ríos Ecuatorianos afectadas por actividades agrícolas y urbanas (Aveiga *et al.* 2022; Vinueza *et al.* 2021; Pozo Miranda 2017; Arcentales *et*

al. 2022; Villa-Achupallas *et al.* 2018; Tarras-Wahlberg *et al.*, 2000; Borja-Serrano *et al.*, 2020). Este capítulo tiene como objetivo Comparar los niveles de metales trazas (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) con estándares nacionales e internacionales y evaluar patrones espaciales mediante análisis multivariado. La evaluación del contenido de estos metales permitirá además evaluar la calidad de las aguas en estudio, estableciendo el riesgo potencial de su consumo y podrán ser utilizados como línea base para futuras investigaciones.

“Este trabajo fue desarrollado como parte de la asignatura ‘Química del Agua y del Suelo’ del programa de Maestría en Química, Mención Química Ambiental de la Universidad Técnica de Manabí.”

MATERIALES Y MÉTODOS

Recolección de las muestras y descripción del área de estudio

El muestreo se realizó del 16 al 30/05/2024 en los ríos: Teaone, Chone, Cajones, Chico y Portoviejo, los cuales fueron seleccionadas por los estudiantes de la maestría académica con trayectoria profesional en química mención química ambiental del programa de maestrías de la Universidad Técnica de Manabí por estar cerca de su residencia permanente. En la tabla 1 se muestra la ubicación geográfica de los ríos muestreados. Las 15 muestras captadas en envases plásticos de 1 L, filtradas ($<0,45 \mu\text{m}$) y previamente acidificados con HNO_3 (1 % v/v) se trasladaron refrigeradas al laboratorio siguiendo el protocolo reportado por (Dippong & Resz 2024). En estas localidades, los ríos son una importante fuente de agua para uso doméstico, alimentación de animales y actividades agrícolas.

Instrumentos y condiciones de operación

La cuantificación de los metales se realizó en un Espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) Thermo Scientific iCAP 6000. Las muestras fueron corridas por triplicado. Se incluyeron tres blancos evaluados por triplicado y los límites de detección (LOD) encontrados fueron para: Al ($<3,0 \mu\text{g/L}$), Cd ($<0,21 \mu\text{g/L}$), Co ($<0,06 \mu\text{g/L}$), Cu ($<3,0 \mu\text{g/L}$), Fe ($<5,0 \mu\text{g/L}$), Mn ($<0,30 \mu\text{g/L}$), Ni ($<0,05 \mu\text{g/L}$), Pb ($<6,00 \mu\text{g/L}$) y Zn ($<0,04 \mu\text{g/L}$).

Análisis estadístico

Todo el procesamiento y análisis estadístico de los datos se realizó utilizando Python v3.11.8 (librerías: pandas 1.5.3, numpy 1.24.0, scipy 1.14.1, scikit-learn 1.1.3,

matplotlib 3.6.3; exportación a Excel con xlswriter 3.2.5). Se estableció un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$ para todas las pruebas de hipótesis.

El análisis de datos se estructuró en los siguientes pasos:

- **Análisis descriptivo:** Inicialmente, se calcularon las estadísticas descriptivas (media, mínimo y máximo) para las concentraciones de los cinco metales en cada uno de los ríos.
- **Pruebas de diferencia (inferencial):** Dado el tamaño de muestra limitado ($n=3$) por grupo, el cual impide una verificación robusta de los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianzas, se optó por emplear pruebas no paramétricas. Se utilizó la prueba de Kruskal-Wallis para evaluar si existían diferencias estadísticamente significativas en las medianas de las concentraciones de cada metal entre los cinco ríos. Para aquellos metales que mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$), se realizó un análisis post-hoc mediante la prueba de Dunn con corrección de Holm para identificar qué pares específicos de ríos diferían.
- **Análisis multivariado (exploratorio):** Para visualizar los patrones de agrupación de los sitios de muestreo y la influencia de cada metal en la varianza total, se realizó un Análisis de Componentes Principales (PCA). Previo al análisis, los datos fueron autoescalados (transformación Z-score) para asegurar que todas las variables tuvieran igual peso en el modelo, independientemente de sus unidades o magnitud de concentración. Los resultados se visualizaron mediante un Biplot de scores (muestras) y loadings (variables/metales).
- **Análisis de correlación:** Para investigar la co-ocurrencia y las posibles fuentes comunes entre los metales, se calculó una matriz de correlación utilizando el coeficiente de rango de Spearman (r), una medida no paramétrica que evalúa relaciones monótonas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se presentan las concentraciones con un análisis descriptivo (media, mínimo y máximo) para las concentraciones de los cinco metales en cada uno de los ríos de Ecuador. La distribución del contenido de los metales decreció en el siguiente orden: $Pb > Al > Cu > Mn > Cd > Co = Ni = Fe = Zn$ (Río Teaone=Río Chone=Río Chico= Río Cajones) y $Pb > Mn > Al > Cu > Fe > Cd > Co = Ni = Zn$ (Río Portoviejo). Todos los ríos registraron valores de Co y Ni menores al límite de detección en este trabajo. Se observó escasez de trabajos publicados en Ecuador y en 12 países sobre estos metales (Tabla 2) (Aveiga et al. 2022; Vinuela et al. 2021; Pozo Miranda 2017;

Arcentales et al. 2022; Villa-Achupallas et al. 2018; Tarras-Wahlberg et al., 2000; Borja-Serrano et al., 2020; Carvalho et al., 2004; Rivera et al., 2004; Sandoval et al., 2009; Staley et al., 2014; Khan et al., 2003; Lenart-Boroń et al., 2017; Ferronato et al., 2013; Dragun et al., 2011; Gowrisankar et al., 2017; Islam et al., 2012; Onyekuru et al., 2014; Karikari & Ansa-Asare 2006). En el caso del Zn los resultados se encontraron menores a estudios previos realizados en Ecuador, Brasil, México, Chile, USA, Canadá, Italia, India, Bangladesh y Ghana. En Al presento el siguiente orden: Río Chone> Río Portoviejo> Río Cajones>Río Chico>Río Teane, y la concentración promedio encontrada en este estudio es hasta 100 veces menores a estudios realizados en ríos Ecuatorianos y en Canadá (Tabla 2).

Para Cd, Mn y Pb el orden encontrado fue: Río Chone> Río Portoviejo=Río Teane>Río Chico>Río Cajones; Río Portoviejo>Río Chico> Río Chone> Río Teane>Río Cajones y Río Portoviejo>Río Chico> Río Cajones> Río Teane> Río Chone. Estos resultados son comparables a estudios reportados (Tabla 2).

El Cu presentó las concentraciones: Río Chico>Río Portoviejo>Río Cajones>Río Teane>Río Chone y los resultados son comparables a otros ríos ecuatorianos y de otros países, pero hasta 10 veces menores que el reportado en Chile (Tabla 2).

Por último, el Fe (Río Portoviejo> Río Chone>Río Chico> Río Cajones> Río Teane) los estudios reportados están por encima de los encontrados en este estudio.

La cuantificación de Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn en 15 muestras de agua superficial de los ríos: Teane, Chone, Cajones, Chico y Portoviejo, por la técnica ICP-OES, se presenta en la tabla 2. En el caso de los metales trazas, las concentraciones fueron superiores a las establecidas por la legislación ecuatoriana (TULSMAN 2015) (Tabla 3) para Al, Cd, Cu, Pb y Mn en el 100% de los ríos analizados en este estudio, con excepción a Mn que representó el 20%. Al comparar los 5 metales con algunos criterios de calidad del agua potable de otros países y por organizaciones se encontró ($\mu\text{g/L}$): (a) El maximo valor encontrado de Al (274), Mn (271) y Pb (19,40) es superior a los LMP de la UE, Canadá, China, Japón, Corea del Sur, OMS y EPA (Balaram, et al., 2023; EPA 2003). Pero en el caso del Cu (93) es menor a los LMP. (b) El Cd (6,20) sobrepasa todos los criterios de calidad de los países con excepción de Canadá que es de 7 $\mu\text{g/L}$ (Tabla 3) (Balaram, et al., 2023).

Las altas concentraciones de aluminio encontradas en este estudio (125-274 $\mu\text{g/L}$) proviene principalmente de fuentes naturales siendo uno de los principales constituyentes de los silicatos que componen la arcilla mineral (Barraza et al., 2018). La exposición acumulativa de Al en estos ríos podría ser potencialmente peligrosa para la vida acuática e incluso para los humanos a través del consumo regular de agua. La exposición a este metal en bajas concentraciones no causa ningún daño a humanos o animales. Sin embargo, altas concentraciones de metales (como Al)

pueden desencadenar complicaciones en el riñón debido a la acumulación de metales y también inducir casos de infertilidad en animales, pero su biodisponibilidad depende de su especie. El Al disuelto en agua puede inducir riesgos para la salud humana al alcanzar valores de carga interna de aluminio superiores a 15 $\mu\text{g/L}$ en orina o 5 $\mu\text{g/L}$ en suero (Vinuela et al., 2018). Estudios previos realizados en Ecuador y Canadá reportan valores entre 70 a 100 veces la concentración (Tabla 3).

Los cinco ríos mostraron valores elevados de Cd en comparación con los LMP de Ecuador. Estudios realizados en el río Chone reportan valores de más de 20 veces su concentración (Tabla 2). Estas altas concentraciones de Cd están relacionadas con el uso comúnmente en fertilizantes agrícolas y, durante la escorrentía agrícola, podría alcanzar las fuentes de agua (Borja-Serrano et al., 2020).

Como se mencionó previamente, el 100% de los ríos sobrepasaron los valores de LMP para Cu; esto podría explicarse por la posible presencia de compuestos orgánicos o inorgánicos procedentes de pesticidas agrícolas utilizados cerca de estos ríos, o también por la composición mineralógica del suelo (Borja-Serrano et al., 2020).

Algunas fuentes mencionan que el Cu puede dispersarse al ambiente a través de tuberías de agua de uso doméstico o industrial. Sin embargo, varios estudios de otros países, como Chile, México, EE. UU., Canadá, India, Bangladesh, Nigeria y Ghana, reportaron valores aún mayores de Cu en sus análisis de ríos (Tabla 3). Las altas concentraciones de cobre podrían explicarse por la presencia de industrias mineras o actividades cercanas a las fuentes de agua. También podrían estar asociadas con las características geológicas del río, mientras que concentraciones más bajas podrían atribuirse a la adsorción en superficies minerales (Borja-Serrano et al., 2020).

Los ríos: Teaone, Chone, Cajones, Chico y Portoviejo concentraciones de Pb entre 15 a 20 veces superiores al nivel máximo de contaminantes (1 $\mu\text{g/L}$). El plomo se considera un importante elemento pesado tóxico en el medio ambiente y afecta a casi todas las funciones de los seres humanos. Aunque el plomo está presente de forma natural en el medio ambiente, las actividades antropogénicas (quema de combustibles fósiles, minería y manufactura) contribuyen a su aumento (Vinuela et al., 2018). Los niveles de Pb encontrados en estos ríos fueron similares a los niveles encontrados en estudios previos en el río Chone, Carrizal y en un estudio donde se promediaron 9 ríos (Tabla 3).

En el caso del Co, Ni, Fe y Zn se encontró menores al Límite de detección (LD). Los estudios reportados para Co y Ni están cercanos a los límites de detección, pero el Zn y Fe se reportan valores de 3880 $\mu\text{g/L}$ y 24090 $\mu\text{g/L}$, respectivamente (Tabla 3) (Balaram, et al., 2023; EPA 2003).

Patrones multivariados y agrupación de sitios

Con el fin de explorar los patrones multivariados y las relaciones entre los sitios de muestreo, se realizó un Análisis de Componentes Principales (PCA) sobre los datos de concentración de metales previamente estandarizados (Z-score). Los dos primeros componentes principales (PC1 y PC2) demostraron ser suficientes para explicar una porción significativa de la variabilidad total, acumulando un 58.1% de la varianza total (33.7% para PC1 y 24.4% para PC2), como se muestra en la Figura 1. El gráfico de scores revela una clara segregación espacial de las muestras. Se observa una agrupación distintiva de las muestras pertenecientes al Río Chone (R4, R5, R6) en el cuadrante izquierdo (valores negativos de PC1), mientras que las muestras del Río Portoviejo (R13, R14, R15) forman un clúster separado en el cuadrante inferior derecho.

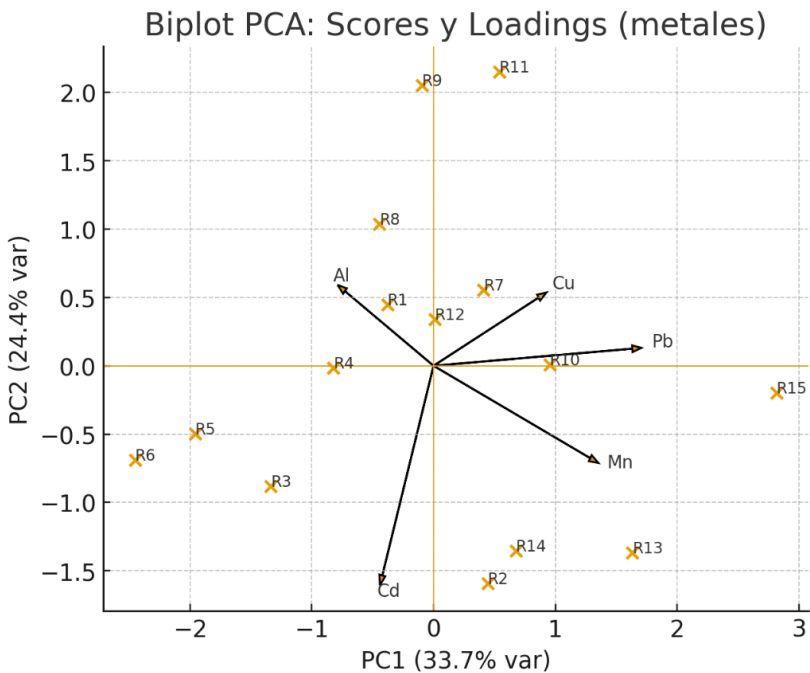


Figura 1. Biplot del Análisis de Componentes Principales (PCA) de las concentraciones de metales (datos estandarizados) en los 15 sitios de muestreo. Los puntos (x) representan las muestras (scores) y los vectores (flechas) representan los metales (loadings).

La interpretación de los loadings (vectores) revela los factores que impulsan esta separación. El PC1, que separa principalmente al Río Chone del resto, muestra una asociación negativa con el vector de Aluminio (Al). Esto es coherente con los datos descriptivos (Tabla 2), donde el Río Chone presentó la mayor concentración media de este metal. Por otro lado, la separación del Río Portoviejo está claramente definida por ambos componentes. Su posición en el extremo inferior derecho del gráfico se correlaciona fuertemente con los vectores de Manganeso (Mn) y Plomo (Pb), indicando que las altas concentraciones de estos dos metales son la principal característica química que lo distingue.

El eje del PC2, que explica el 24.4% de la varianza, parece estar controlado principalmente por el Cadmio (Cd), cuyo vector apunta en la dirección negativa (hacia abajo). Es notable que las muestras con las concentraciones más bajas de Cd registradas (R9 del Río Cajones y R11 del Río Chico) se sitúan en la parte superior del gráfico (valores positivos de PC2), en oposición directa al vector de Cd. Esto confirma que el gradiente de concentración de Cadmio es un factor secundario, pero importante, en la diferenciación de los sitios.

El comportamiento de la movilidad del Al y Cd podría estar influenciada por el pH y el contenido de materia orgánica disuelta, los cuales controlan la especiación y biodisponibilidad de estos metales en ríos tropicales (Barraza et al., 2018).

Ejemplo: “La movilidad del Al y Cd podría estar influenciada por el pH y el contenido de materia orgánica disuelta, los cuales controlan la especiación y biodisponibilidad de estos metales en ríos tropicales (Barraza et al., 2018).”

Adicionalmente, el Biplot también permite visualizar las correlaciones entre las variables. El ángulo agudo observado entre los vectores de Mn y Pb corrobora la correlación positiva que se analizará en la siguiente sección, sugiriendo una posible co-ocurrencia o fuente común. En contraste, el ángulo de casi 90 grados (ortogonal) entre Al y Cu sugiere que estos metales son estadísticamente independientes y probablemente provienen de fuentes diferentes.

Confirmación estadística de diferencias entre ríos

Para validar estadísticamente las diferencias entre grupos sugeridas por el PCA, se empleó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis. Los resultados confirman que existen diferencias estadísticamente significativas entre las medianas de concentración de los cinco ríos para el Manganeso (Mn) ($H=12.26$, $p=0.016$) y el Cadmio (Cd) ($H=10.46$, $p=0.033$) (Tabla 4). En contraste, las concentraciones de Al ($p=0.182$), Cu ($p=0.873$) y Pb ($p=0.069$) no mostraron diferencias significativas a un nivel de $\alpha=0.05$. Es notable que el Pb estuvo cerca del umbral de significancia, lo que sugiere una alta variabilidad entre sitios que no logra ser estadísticamente concluyente.

Metal	Estadístico H	p-value	Significativo ($\alpha=0.05$)
Al	6.233	1.824	Falso
Cd	10.456	334	Verdadero
Cu	1.233	8.726	Falso
Mn	12.255	156	Verdadero
Pb	8.700	691	Falso

Tabla 4. Resultados de la prueba global de Kruskal-Wallis para diferencias en concentraciones de metales entre los cinco ríos. Se resaltan los valores estadísticamente significativos ($p < 0.05$).

Dado que las pruebas de K-W fueron significativas para Mn y Cd, se procedió a realizar análisis post-hoc de Dunn (con corrección de Holm) para identificar qué pares específicos de ríos diferían. Para el Manganeseo (Mn), la prueba reveló una diferencia estadísticamente significativa entre el Río Cajones y el Río Portoviejo ($p=0.0191$). Para el Cadmio (Cd), aunque la prueba global fue significativa, ninguna de las comparaciones por pares alcanzó el umbral de significancia ($p > 0.05$ para todas las comparaciones).

Estos resultados inferenciales proporcionan una sólida confirmación cuantitativa de los patrones visualizados en el Biplot (Figura 1). La diferencia estadísticamente probada en los niveles de Mn entre el Río Cajones y el Río Portoviejo ($p=0.0191$) es la principal fuerza que estructura los datos. Esto coincide perfectamente con la separación observada en el PCA, donde estos dos grupos de muestras aparecen en regiones opuestas del gráfico, y se alinea con los datos descriptivos (Tabla 2) que muestran la concentración de Mn marcadamente elevada en el Río Portoviejo.

El caso del Cadmio (Cd) ilustra un punto relevante. La significancia de la prueba global de Kruskal-Wallis ($p=0.033$) indica que existe una diferencia real en la distribución de Cd entre los cinco ríos. Sin embargo, la falta de significancia en la prueba post-hoc de Dunn sugiere que, debido al bajo número de muestras ($n=3$) y la consiguiente corrección conservadora por comparaciones múltiples (método de Holm), el análisis no tiene suficiente poder estadístico para aislar con precisión qué par específico difiere. No obstante, la tendencia observada en el PCA, que posiciona a las muestras R9 y R11 (bajas en Cd) opuestas al resto, sigue siendo un indicador válido de la influencia del Cd en la varianza general del sistema.

Correlaciones entre metales y posibles fuentes

Para investigar la posible co-ocurrencia entre los metales, indicativa de fuentes comunes o comportamiento geoquímico similar, se calculó la matriz de correlación de rango de Spearman (Tabla 5). La mayoría de los metales mostraron correlaciones débiles y no significativas entre sí, sugiriendo orígenes diversos e independientes. Sin embargo, se identificó una correlación positiva y moderada entre el Manganeseo (Mn) y el Plomo (Pb) ($r = 0.543$). Esta fue la única asociación notable en todo el conjunto de datos.

	Al	Cd	Cu	Mn	Pb
Al	1.0	-0.018	-0.132	-0.050	-0.332
Cd	-0.018	1.0	-0.363	0.046	-0.217
Cu	-0.132	-0.363	1.0	0.275	0.046
Mn	-0.050	0.046	0.275	1.0	0.543
Pb	-0.332	-0.217	0.046	0.543	1.0

Tabla 5. Matriz de correlación de rango de Spearman (r) entre las concentraciones de metales en las 15 muestras.

Esta asociación estadística entre Mn y Pb es un hallazgo clave que se alinea perfectamente con los resultados del PCA. El ángulo agudo (inferior a 90°) observado entre los vectores de loading de Mn y Pb en el Biplot (Figura 1) es una representación visual directa de esta correlación positiva. La co-ocurrencia de estos dos metales sugiere que pueden compartir una fuente de origen o una vía de movilización común.

Si bien determinar la fuente exacta está fuera del alcance de este estudio, esta correlación permite plantear hipótesis. Por un lado, podría representar una asociación geoquímica natural, donde el Pb se adsorbe o co-precipita con los óxidos de Manganeseo, un proceso bien documentado en sistemas acuáticos. Por otro lado, podría apuntar a una fuente antropogénica común, como la escorrentía agrícola (algunos fertilizantes y pesticidas pueden contener ambos elementos) o descargas industriales específicas en la cuenca del Río Portoviejo, donde las concentraciones de ambos fueron más elevadas.

Igualmente, relevante es la falta de otras correlaciones fuertes. Por ejemplo, la casi nula correlación entre Al y Cu ($r = -0.132$), representada por vectores casi ortogonales (90°) en el PCA, refuerza la idea de que sus fuentes son independientes. El Al probablemente se origina de la erosión de aluminosilicatos del suelo (fuente natural/difusa), mientras que el Cu está más comúnmente asociado a fuentes antropogénicas puntuales (ej. fungicidas). Esta independencia general subraya la complejidad de la contaminación en la cuenca, donde múltiples fuentes difusas y puntuales contribuyen al perfil químico de cada río.

CONCLUSIONES

Las concentraciones de Al, Cd, Cu, Pb y Mn excedieron los valores guía ecuatorianos en la mayoría de los ríos analizados, lo que indica un riesgo potencial para la vida acuática y, en algunos casos, para el consumo humano. El patrón multivariado sugiere que Mn y Pb comparten una fuente común posiblemente asociada a actividades agrícolas o urbanas en la cuenca del río Portoviejo. La ausencia de correlaciones fuertes entre otros metales indica la influencia de múltiples fuentes difusas, tanto naturales como antropogénicas. Estos resultados proporcionan una línea base valiosa para el monitoreo de calidad de agua en ecosistemas tropicales del litoral ecuatoriano y respaldan la necesidad de implementar programas de control y mitigación en zonas agrícolas y urbanas adyacentes a los cuerpos hídricos

REFERENCIAS

- Arcentales-Ríos, R., Carrión-Méndez, A., Cipriani-Ávila, I., Acosta, S., Capparelli, M., Moulattlet, G. M., & Pinos-Vélez, V. (2022). Assessment of metals, emerging contaminants, and physicochemical characteristics in the drinking water and wastewater of Cuenca, Ecuador. *Journal of Trace Elements and Minerals*, 2, Article 100030. <https://doi.org/10.1016/j.jtem.2022.100030>
- Aveiga Ortiz, A. M., Banchón Bajaña, C. L., Mendoza Cedeño, L. G., Calderón Pincay, J. M., & Delgado Moreira, M. I. (2022). Distribución de metales pesados en agua, sedimentos y peces del río Carrizal, Ecuador. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 43(3), 13-23.
- Balaram, V., Copia, L., Kumar, U. S., Miller, J., & Chidambaram, S. (2023). Pollution of water resources and application of ICP-MS techniques for monitoring and management—A comprehensive review. *Geosystems and Geoenvironment*, 2(4), Article 100210. <https://doi.org/10.1016/j.geogeo.2023.100210>
- Barraza, F., Maurice, L., Uzu, G., Becerra, S., López, F., Ochoa-Herrera, V., ... & Schreck, E. (2018). Distribution, contents and health risk assessment of metal(loid)s in small-scale farms in the Ecuadorian Amazon: An insight into impacts of oil activities. *Science of the Total Environment*, 622, 106–120. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.253>
- Borja-Serrano, P., Ochoa-Herrera, V., Maurice, L., Morales, G., Quilumbaqui, C., Tejera, E., & Machado, A. (2020). Determination of the microbial and chemical loads in rivers from the Quito capital province of Ecuador (Pichincha)—A preliminary analysis of microbial and chemical quality of the main rivers. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(14), Article 5048. <https://doi.org/10.3390/ijerph17145048>
- Carvalho, C. D. F., Ferreira, A. L., & Stapelfeldt, F. (2004). Qualidade das águas do ribeirão Ubá-MG. *REM: Revista Escola de Minas*, 57(2), 165–172. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672004000200010>

Dippong, T., & Resz, M. A. (2024). Heavy metal contamination assessment and potential human health risk of water quality of lakes situated in the protected area of Tisa, Romania. *Heliyon*, 10(7), Article e29338. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29338>

Dragun, Z., Kapetanović, D., Raspor, B., & Teskeredžić, E. (2011). Water quality of medium size watercourse under baseflow conditions: The case study of river Sutla in Croatia. *AMBIO*, 40(4), 391–407. <https://doi.org/10.1007/s13280-010-0114-2>

Environmental Protection Agency (EPA). (2003). Drinking water advisory: Consumer acceptability advice and health effects analysis on sodium. U.S. Environmental Protection Agency.

FAO. (2015). TULSMA norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: Recurso agua. Food and Agriculture Organization of the United Nations. https://www.gob.ec/sites/default/files/regulations/2018-09/Documento_Registro-Oficial-No-387-04-noviembre-2015_0.pdf

Ferronato, C., Modesto, M., Stefanini, I., Vianello, G., Biavati, B., & Antisari, L. V. (2013). Chemical and microbiological parameters in fresh water and sediments to evaluate the pollution risk in the Reno River watershed (north Italy). *Journal of Water Resource and Protection*, 5(4), 458–470. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2013.54046>

Gowrisankar, G., Chelliah, R., Ramakrishnan, S. R., Elumalai, V., Dhanamadhavan, S., Brindha, K., ... & Elango, L. (2017). Chemical, microbial and antibiotic susceptibility analyses of groundwater after a major flood event in Chennai. *Scientific Data*, 4(1), Article 170161. <https://doi.org/10.1038/sdata.2017.161>

Islam, M., Tusher, T. R., Mustafa, M., & Mahmud, S. (2012). Effects of solid waste and industrial effluents on water quality of Turag River at Konabari industrial area, Gazipur, Bangladesh. *Journal of Environmental Science and Natural Resources*, 5(2), 213–218. <https://doi.org/10.3329/jesnr.v5i2.13516>

Karikari, A. Y., & Ansa-Asare, O. D. (2006). Physico-chemical and microbial water quality assessment of Densu River of Ghana. *West African Journal of Applied Ecology*, 10(1), 1–12.

Khan, F., Husain, T., & Lumb, A. (2003). Water quality evaluation and trend analysis in selected watersheds of the Atlantic region of Canada. *Environmental Monitoring and Assessment*, 88(1–3), 221–248. <https://doi.org/10.1023/A:1025523724706>

Khunou, B. P., Nomngongo, P. N., & Nyaba, L. (2024). Application of MoS_4^{2-} intercalated magnetic layered double hydroxide for preconcentration of cadmium and lead from water samples. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 15, Article 100446. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100446>

Lenart-Boroń, A., Wolanin, A., Jelonkiewicz, E., & Żelazny, M. (2017). The effect of anthropogenic pressure shown by microbiological and chemical water quality indicators on the main rivers of Podhale, southern Poland. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 12938–12948. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8820-8>

Mancilla-Villa, O. R., Gómez-Villaseñor, L., Palomera-García, C., Hernández-Vargas, O., Guevara-Gutiérrez, R. D., Ortega-Escobar, H. M., & Cruz-Crespo, E. (2023). Metales pesados en agua y macroinvertebrados de la cuenca del río Ayuquila-Armería (México) y sus afluentes. *Terra Latinoamericana*, 41, Article e1603. <https://doi.org/10.28940/terra.v41i0.1603>

Mohammad, A., Asgedom, A. G., Mokenen, K. N., Tesfay, A. H., Gebretsadik, T. T., & Van der Bruggen, B. (2024). Evaluation of groundwater quality for drinking water using a quality index in Abyi Adi, Tigray, Northern Ethiopia. *Heliyon*, 10(16), Article e34182. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34182>

Onyekuru, S. O., Okereke, C. N., Ibeneme, S. I., Nnaji, A. O., Akaolisa, C. Z., Ahirakwem, C. A., ... & Ukiwe, L. N. (2014). An evaluation of the spatial distributions of the physico-chemical and microbial contents of Nworie River in Owerri, Southeastern Nigeria. *British Journal of Applied Science & Technology*, 4(25), 3687–3700. <https://doi.org/10.9734/BJAST/2014/11132>

Prasad, M., Aswal, R. S., Joshi, A., Kumar, G. A., & Ramola, R. C. (2022). A systematic study on occurrence, risk estimation and health implications of heavy metals in potable water from different sources of Garhwal Himalaya, India. *Scientific Reports*, 12(1), Article 20419. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-24899-3>

Pozo-Miranda, F. (2017). Presencia de metales pesados Cadmio y Plomo en el estuario del río Chone Manabí, Ecuador. *Revista Ciencia UNEMI*, 10(24), 123–130. <https://doi.org/10.29076/issn.2528-7737/2017.10.24.p123>

Rivera, N. R., Encina, F., Muñoz-Pedrerros, A., & Mejías, P. (2004). La calidad de las aguas en los ríos Cautín e Imperial, IX Región-Chile. *Información Tecnológica*, 15(5), 89–101. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642004000500013>

Rubino, A., & Queirós, R. (2023). Electrochemical determination of heavy metal ions applying screen-printed electrodes based sensors. A review on water and environmental samples analysis. *Talanta Open*, 7, Article 100203. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100203>

Sandoval Villasana, A. M., Pulido-Flores, G., Monks, S., Gordillo Martínez, A. J., & Villegas Villareal, E. C. (2009). Physicochemical, microbiological and toxicological evaluation of the environmental degradation of the Atoyac river, Mexico. *Interciencia*, 34(12), 880–887.

Sánchez-Gutiérrez, R., & Gómez-Castro, C. (2021). Acercamiento a los procesos de modelación de la calidad del agua en una subcuenca. Caso del río Virilla, Costa Rica. *Uniciencia*, 35(1), 71–89. <https://doi.org/10.15359/ru.35-1.5>

Staley, C., Gould, T. J., Wang, P., Phillips, J., Cotner, J. B., & Sadowsky, M. J. (2014). Bacterial community structure is indicative of chemical inputs in the Upper Mississippi River. *Frontiers in Microbiology*, 5, Article 524. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2014.00524>

Sulejmanović, J., Memić, M., Šehović, E., Omanović, R., Begić, S., Pazalja, M., ... & Sher, F. (2022). Synthesis of green nano sorbents for simultaneous preconcentration and recovery of heavy metals from water. *Chemosphere*, 296, Article 133971. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133971>

Tarras-Wahlberg, N. H., Flachier, A., Fredriksson, G., Lane, S., Lundberg, B., & Sangfors, O. (2000). Environmental impact of small-scale and artisanal gold mining in southern Ecuador. *AMBIO*, 29(8), 484–491. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-29.8.484>

Villa-Achupallas, M., Rosado, D., Aguilar, S., & Galindo-Riaño, M. D. (2018). Water quality in the tropical Andes hotspot: The Yacuambi river (southeastern Ecuador). *Science of the Total Environment*, 633, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.165>

Vinueza, D., Ochoa-Herrera, V., Maurice, L., Tamayo, E., Mejía, L., Tejera, E., & Machado, A. (2021). Determining the microbial and chemical contamination in Ecuador's main rivers. *Scientific Reports*, 11(1), Article 17640. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96938-8>

Yamamoto, F. Y., Pauly, G. E., Nascimento, L. S., Fernandes, G. M., Santos, M. P., Kim, B. S. M., ... & Abessa, D. M. S. (2022). Chemical data of contaminants in water and sediments from the Doce River four years after the mining dam collapse disaster. *Data in Brief*, 45, Article 108715. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108715>

Nombre del Río/Provincia	Latitud	Longitud
Río Chico1, Manabí	S: 0°59'34.0"	W: 80°24'53.0"
Río Chico2, Manabí	S: 0°59'31.1"	W: 80°25'03.0"
Río Chico3, Manabí	S: 0°59'45.8"	W: 80°24'50.1"
Río Teaone, Esmeralda1	N: 0°55'32.7"	W: 79°39'32.8"
Río Teaone, Esmeralda2	N: 0°55'42.8°	W: 79°39'38.4°
Río Teaone, Esmeralda3	N: 0°49'04.9°	W: 79°42'24.2°
Río Portoviejo1, Manabí	S: 1°01'22.3"	W: 80°29'35.2"
Río Portoviejo2, Manabí	S: 1°01'26.7"	W: 80°29'22.7"
Río Portoviejo3, Manabí	S: 1°02'00.1"	W: 80°29'28.2"
Río Chone1, Manabí	S: 0°41'35.6"	W: 80°05'24.5"
Río Chone2, Manabí	S: 0°41'34.1"	W: 80°05'21.1"
Río Chone3, Manabí	S: 0°41'36.8"	W: 80°05'28.0"
Río Cajones1, Manabí	S: 0°17'43.1"	W: 79°26'34.0"

Río Cajones2, Manabí

S: 0°17'44.7"

W: 79°26'30.7"

Río Cajones3, Manabí

S: 0°17'44.2"

W: 79°26'46.1"

Tabla 1. Localización geográfica de los sitios de muestreo

País	Río	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Ecuador	Teaone ^a	164 (125-214)	5 (4,5-6,2)	<0,06	70 (61,2-85,1)	<5	7 (3,4-10,49)	<0,05	17,10 (15,70-18,90)	<0,04
	Chone ^a	240 (222-274)	6 (4,9-6,1)	<0,06	67 (58-73)	<5-9	9 (8,9-10,1)	<0,05	15,80 (14,90-16,90)	<0,04
	Cajones ^a	218 (177-253)	2 (1-3,7)	<0,06	70 (63,6-81,8)	<5	4 (2,1-5,1)	<0,05	18,10 (17,80-18,80)	<0,04
	Chico ^a	189 (156-206)	3 (1-4,2)	<0,06	74 (70,4-77)	<5	13 (10,8-17)	<0,05	18,40 (18,10-19,00)	<0,04
	Portoviejo ^a	221 (204-242)	5 (4,2-6,1)	<0,06	73 (60,2-93)	13 (<5-46)	240 (209-271)	<0,05	19,10 (18,7-19,40)	<0,04
	Carrizal ^b	NA	<LD	NA	<LD	NA	NA	NA	<LD-410	NA
	Promedio 9 ríos ^c	22170-30800		NA	10,17-154,67	45-684	NA	NA	10-100	29,5-127,02
	Chone ^d	NA	60-129	NA	NA	NA	NA	NA	40-210	NA
	Cuenca ^e	80-2700	<LD	<LD	<LD-4	<LD	<LD-122	<LD	<LD	<LD-369
	Yacumbi ^f	NA	<LD	NA	NA	NA	NA	NA	<LD-110	NA
Ecuador	Puyango ^g	NA	0,7-2,7	NA	1,4-142	NA	NA	NA	NA	NA
	Promedio 18 ríos ^h	<LD-18250	<LD-4,17	NA	<LD-38,95	20-5390	1,72-208,8	<LD-0,10	<LD-90	5,22-437,37
	Brazil ⁱ	100-370	NA	NA	NA	30,00-24090	NA	NA	NA	30,00-3880
Chile ^j		2,00-60,00	NA	NA	170,00-630,00	210-560	NA	NA	NA	20,00-140,00
Mexico ^b		<0,005	NA	NA	<50,00	510-530	NA	NA	NA	<100,00
USA ^l		80-1180	NA	NA	10,00-570,00	40-1590	NA	NA	NA	20,00-210,00
Canada ^m		0,00-21000	NA	NA	1,00-110,00	10,00-4200	NA	NA	NA	0,00-1000,00
Poland ⁿ		NA	NA	NA	NA	80,00-4400	NA	NA	NA	NA
Italy ^o		0,3-280	NA	NA	1,00-16,30	1,00-53,00	NA	NA	NA	0,10-441,00
Croatia ^p		10,00-70,00	NA	NA	0,10-1,27	20,00-520,00	NA	NA	NA	NA
India ^q		0,00-270	NA	NA	0,00-406,6	0,25-0,53	NA	NA	NA	48,60-102,00
Bangladesh ^r		NA	NA	NA	50,00-100,00	1,40-3,29	NA	NA	NA	80,00-190,00
Nigeria ^s		NA	NA	NA	6,00-130,00	2,97-4,80	NA	NA	NA	NA
Ghana ^t		NA	NA	NA	28,00-274,00	0,61-1,19	NA	NA	NA	14,00-100,00

Promedio (Valor mínimo-valor Máximo); aEste estudio; bAveiga et al. 2022; cVinueza et al. 2021; d Pozo Miranda 2017; e Arcenales et al. 2022; f Villa-Achupallas et al. 2018; gTarras-Wahlberg et al., 2000; hBorja-Serrano et al., 2020; iCarvalho et al., 2004; jRivera et al., 2004; kSandoval et al., 2009; lStaley et al., 2014; mKhan et al., 2003; nLenart-Boroń et al., 2017; oFerronato et al., 2013; pDragun et al., 2011; qGowrisankar et al., 2017; rIslam et al., 2012; sOnyekuru et al., 2014; tKarikari & Ansa-Asare 2006.

Tabla 2. Contenido de metales en muestras de aguas superficiales en este estudio y otros reportados alrededor del mundo (µg/L).

Metal	Valor máximo	Ecuador	UE	Canadá	China	Japón	Corea del Sur	OMS	EPA
Al	274	100	200	100	200	200	200	100	50-200
Cd	6,20	1	5	7	5	3	5	3	5
Co	<0,06	200	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica
Cu	93	5	2000	2000	1000	1000	1000	2000	1300
Fe	46	300	200	300	300	300	300	NA	300
Mn	271	100	50	120	100	50	50	80	50
Ni	<0,05	25	20	NA	NA	NA	NA	70	NA
Pb	19,40	1	10	5	10	10	10	10	10
Zn	<0,04	30	NA	5000	1000	1000	3000	NA	5000

Tabla 3. Criterios de calidad del agua en algunos países y por organizaciones (µg/L).