



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO
FACULTAD DE CIENCIA E INGENIERÍA EN ALIMENTOS Y
BIOTECNOLOGÍA
CARRERA DE INGENIERÍA EN ALIMENTOS



Tema: “Determinación de metales en zanahoria (*Daucus carota* L.) cultivada en suelos agrícolas cercanos al volcán Tungurahua”

Trabajo de titulación, modalidad proyecto de investigación, previa a la obtención del título de Ingeniero en Alimentos, otorgado por la Universidad Técnica de Ambato, a través de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología.

Proyecto Canje de Deuda Ecuador-España “Fortalecimiento de la unidad operativa de investigación en tecnología de alimentos (UOITA) para la investigación tecnología e innovación en el área de alimentos, con el fin de promover la generación y el desarrollo de empresas agroindustriales en la Zona 3 del país; y monitorear el contenido de metales pesados en los cultivos afectados por las cenizas provenientes de las erupciones volcánicas del Tungurahua. (FITA-UOITA)” Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología. Resolución HCU 0939-CU-P-2016.

Proyecto Quero: “Biodisponibilidad de metales en suelos del cantón Quero de la provincia de Tungurahua y su impacto en algunos productos agrícolas” Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología. Resolución HCU 0194-CU-P-201

Autor: Patricio Geovanny Valencia Pérez

Tutor: Dr. Jorge Alexander Briceño Carrasquel

Ambato – Ecuador

Septiembre 2019

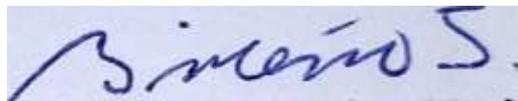
APROBACIÓN DEL TUTOR

Dr. Jorge Alexander Briceño Carrasquel

CERTIFICO:

Que el presente documento ha sido prolijamente revisado. Por lo tanto, autorizo la presentación de este Trabajo de titulación, modalidad Proyecto de Investigación, debido a que cumple con las normas establecidas en el reglamento de Títulos y Grados de la Facultad.

Ambato, 30 de julio de 2019.



Dr. Jorge Alexander Briceño Carrasquel

C.I. 175840407-1

TUTOR

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Patricio Geovanny Valencia Pérez, manifiesto que los resultados obtenidos en el presente Trabajo de titulación, modalidad Proyecto de Investigación previo a la obtención del título de Ingeniero en Alimentos, son absolutamente originales, auténticos y personales, a excepción de las citas bibliográficas.



Patricio Geovanny Valencia Pérez

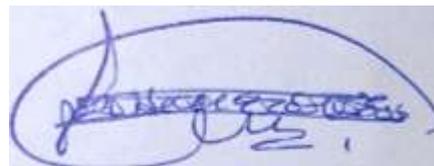
C.I. 180494345-2

AUTOR

APROBACIÓN DE LOS MIEMBROS DEL TRIBUNAL DE GRADO

Los suscritos profesores Calificadores, aprueban el presente Trabajo de Titulación, modalidad Proyecto de Investigación, el mismo que ha sido elaborado de conformidad con las disposiciones emitidas por la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología de la Universidad Técnica de Ambato.

Para constancia firman:

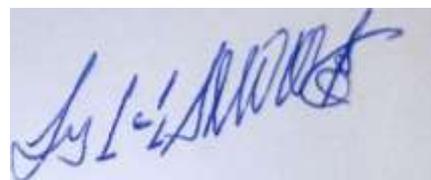


Presidente de Tribunal de Grado



Ing. M.Sc. José Isáac Molina Sánchez

C.I.180375230-0



Ing. M.Sc. Manolo Alexander Córdova Suárez

C.I.180284250-8

Ambato, 10 de septiembre de 2019

DERECHOS DE AUTOR

Autorizo a la Universidad Técnica de Ambato, para que haga de este Trabajo de titulación, modalidad Proyecto de Investigación, o parte de él, un documento disponible para su lectura consulta y procesos de investigación, según las normas de la Institución. Cedo los Derechos en línea patrimoniales de mi Proyecto, con fines de difusión pública, además apruebo su reproducción parcial o total dentro de las regulaciones de la Universidad, siempre y cuando esta reproducción no suponga una ganancia económica y se realice respetando mis derechos de autor.



Patricio Geovanny Valencia Pérez

C.I. 180494345-2

AUTOR

DEDICATORIA

Dedico este proyecto de tesis a Dios, a mis padres y mi hermano. A Dios porque ha estado conmigo a cada paso que doy, cuidándome y dándome fortaleza para continuar, a mis padres, quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar y educación siendo mi apoyo en todo momento y a mi hermano quien siempre me ha dado ánimos para seguir adelante cumpliendo mis sueños. Depositando su entera confianza en cada reto que se me presentaba. Es por ello que soy lo que soy ahora. Los amo con mi vida.

AGRADECIMIENTO

Doy gracias a Dios por guiarme durante todo este tiempo de mi vida universitaria, por darles salud y vida a mis padres y hermanos, también porque cada día bendice mi vida con la hermosa oportunidad de estar y disfrutar al lado de las personas que sé que más me aman, y a las que yo sé que más amo en mi vida.

A mis familiares por ser los principales promotores de mis sueños, gracias a ellos por cada día confiar y creer en mí y en mis expectativas, gracias a mi madre por estar dispuesta a acompañarme cada larga y agotadora noche de estudio, agotadoras noches en las que su compañía y su apoyo incondicional; gracias a mi padre por siempre desear y anhelar siempre lo mejor para mi vida, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras que me guiaron durante mi vida.

A mis amigos por brindarme una gran amistad y una vida llena de aprendizajes, experiencias y felicidad.

Al Doctor Jorge Briceño por haber confiado en mis capacidades, haberme extendido su amistad, sus conocimientos y tiempo de calidad en la realización de todo el proyecto.

ÍNDICE GENERAL DE CONTENIDOS

PORTADA.....	
APROBACIÓN DEL TUTOR	ii
DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD.....	iii
APROBACIÓN DE LOS MIEMBROS DEL TRIBUNAL DE GRADO.....	iv
DERECHOS DE AUTOR	v
DEDICATORIA	vi
AGRADECIMIENTO	vii
ÍNDICE GENERAL DE CONTENIDOS	viii
RESUMEN	xii
ABSTRACT.....	xiii
CAPÍTULO I	1
MARCO TEÓRICO.....	1
1.1.Antecedentes investigativos	1
1.1.1.Cultivos de zanahoria.....	1
1.1.2.Zanahoria (<i>Daucus carota</i> L.).....	1
1.1.3.Efecto de los metales en la salud.....	1
1.1.4.Contaminación del suelo	2
1.2.Objetivos	4
1.2.1.Objetivo general	4
1.2.2.Objetivos específicos	4
1.3.Hipótesis.....	4
1.3.1.Hipótesis nula (H ₀)	4
1.3.2.Hipótesis alternativa (H _a)	4
1.4.Señalamiento de variables de la hipótesis	4
1.4.1.Variable independiente.....	4
1.4.2.Variable dependiente: de los metales estudiados.	4
CAPÍTULO II	5
MATERIALES Y MÉTODOS	5
2.1.Materiales	5

2.1.1.Muestras	5
2.1.3.Equipos de laboratorio	5
2.2.Métodos.....	6
2.2.1.Recolección de muestra.....	6
2.2.2.Medición de parámetros fisicoquímicos	6
2.2.3.Conservación de las muestras	6
2.5.Fraccionamiento de metales en suelo y zanahoria	8
2.5.1.Fraccionamiento en agua regia.....	8
2.5.4.Determinación de metales: fracción soluble en agua regia y en EDTA	8
CAPÍTULO III.....	10
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	10
3.1.Zona de muestreo de suelo y zanahoria ubicado en el santuario del cantón Quero.	10
3.2.Características de las muestras.....	10
3.3.Validación de la curva de calibrado.....	11
3.4.Evaluación del efecto matriz en (<i>Daucus carota</i> L).	12
3.5.Cuantificación de la concentración de metales	13
3.6.Verificación del procedimiento de calcinación y mineralización.....	18
3.7.Factor de biodisponibilidad de metales.....	18
3.8.Límites de detección y cuantificación para suelo y zanahoria.....	25
CAPÍTULO IV.....	26
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	26
4.1.Conclusiones	26
4.2.Recomendaciones.....	26
MATERIALES DE REFERENCIA	27
5.1.Referencias bibliográficas	27
ANEXOS	30
Ensayos en laboratorios independientes	36

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Ubicación geográfica de la zona estudiada (A) y parcela seleccionada (B).....	10
Figura 2 Evaluación del efecto matriz para hierro (B) y manganeso(A).	12
Figura 3. Factor de ingesta biodisponible del metal por la planta.....	26
Figura 4 Muestras de suelos y zanahorias recolectadas en una parcela cercana al volcan Tugurahua	31
Figura 5 Determinación de humedad en zanahoria utilizando una balanza infrarroja.....	31
Figura 6 Suelos en proceso de digestión con ETA y agua regia.....	32
Figura 7 Lectura de los metales en suelo y zanahoria.....	32
Figura 8 Señal emitida por el equipo	33
Figura 9 Calcinación y mineralización de las muestras de suelo y zanahoria	33
Figura 10 Lámparas de cátodo hueco para cada metal.....	34
Figura 11 Espectrofotometro de atomización por llama y horno de grafito	34
Figura 12 Filtrado de las muestras a ser medidas.....	35
Figura 13 Resultados enviados al Laboratorio de Análisis Químico FIAGR.....	35
Figura 14 Curvas de calibración para cada metal	28

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Concentración de algunos metales en suelo y plantas.	3
Tabla 2 Lista de materiales que serán empleados en la verificación de la veracidad del método.....	9
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de zanahoria y suelo.	10
Tabla 4. Validación de las curvas de calibrado.....	11
Tabla 5. Concentración de metales analizados por horno de grafito	13
Tabla 6. Concentración de metales analizados por llama	15
Tabla 7. Porcentaje de recuperación.	18
Tabla 8. Límites de detección y cuantificación de metales.....	25
Tabla 9. Datos experimentales obtenidos en unidades de laboratorio certificada.	36
Tabla 10 Parámetros instrumentales óptimos establecidos para la determinación de cada metal con horno de grafito	25
Tabla 11 Parámetros instrumentales óptimos establecidos por el fabricante para la determinación de cada elemento con llama	26

RESUMEN

En Ecuador la reciente actividad del volcán Tungurahua en 2016 provocó la caída de ceniza y episodios de lava, en la cual el sector donde se registró las mayores concentraciones de ceniza fue Quero. En este estudio se planteó evaluar el contenido de metales en suelos y en zanahoria (*Daucus carota* L.) cultivada en zonas agrícolas cercanas al volcán Tungurahua. Para el suelo se determinó la conductividad eléctrica y el pH con una relación 1:2,5 p/v con agua destilada y la materia orgánica por pérdida por ignición. Se hizo una fracción en agua regia para metales totales y una fracción en EDTA para metales disponibles el cual fueron medidos empleando un espectrofotómetro de absorción atómica de fuente de línea, manganeso, cobre, hierro, magnesio, potasio y zinc con el atomizador de llama, cobalto, níquel plomo, cadmio y estroncio en horno de grafito. Se realizó diariamente las curvas de calibrado para cada metal con patrones acuosos monoelementales de referencia certificada. El suelo resultó moderadamente ácido, con efecto despreciable de salinidad y muy bajo del contenido de materia orgánica según la norma del Ministerio del Ambiente del Ecuador y el contenido de todos los metales estuvieron dentro de los valores establecidos por la misma norma. Además, el contenido de metales estudiados en zanahoria se encontró por debajo de las normas revisadas.

Palabras clave: potasio, cobre, cadmio, cobalto, estroncio

ABSTRACT

In Ecuador, the recent activity of the Tungurahua volcano in 2016 caused the fall of ash and lava episodes, in which the sector where the highest ash concentrations were recorded was Quero. In this study, the content of metals in soils and carrots (*Daucus carota* L.) cultivated in agricultural areas near the Tungurahua volcano was considered. For the soil, the electrical conductivity and pH were determined at a ratio of 1: 2.5 p / v with distilled water and organic matter due to loss due to ignition. A fraction was made in royal water for total metals and a fraction in EDTA for available metals which were measured using an atomic absorption spectrophotometer of line, manganese, copper, iron, magnesium, potassium and zinc source with the flame atomizer, cobalt, nickel lead, cadmium and strontium in graphite furnace. Calibration curves were performed daily for each metal with monoelemental aqueous standards of certified reference. The soil was moderately acidic, with a negligible effect of salinity and very low organic matter content according to the standard of the Ministry of Environment of Ecuador and the content of all metals were within the values established by the same standard. In addition, the content of metals studied in carrots was found below the revised standards.

Keywords: potassium, copper, cadmium, cobalt, strontium

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1. Antecedentes investigativos

1.1.1. Cultivos de zanahoria

En el Ecuador los agricultores optan por cultivar sembríos de ciclos cortos, entre ellos la zanahoria con un ciclo vegetativo de 90 días aproximadamente. Sin embargo, este cultivo es exigente con el terreno, es recomendable una rotación en el cultivo de esta hortaliza, siendo adecuado repetir el cultivo en un periodo de 4 a 5 años (**Basantes, 2015**).

1.1.2. Zanahoria (*Daucus carota* L.)

El cultivo de zanahoria posee una afinidad hacia los suelos con una constitución superficial liviana, características arenosas, aireados y frescos, una materia orgánica disponible o descompuesta y rica en potasio y un pH comprendido entre 5,8 y 7 (**Guerrero, 2014**). La composición mineral de esta hortaliza para los principales elementos presenta un contenido de potasio, calcio y fósforo de 236,14mg/100g, 25,77 mg/100g y 50,98 mg/100g respectivamente. Estos resultados corresponden a un fruto maduro, con características apropiadas de consumo (**Cuaran, 2009**).

1.1.3. Efecto de los metales en la salud

La concentración de los metales pesados en organismos vivos es a consecuencia de la bioacumulación, por su alta toxicidad causa efectos adversos a la salud, provocando daño a los órganos vitales y posible desarrollo cancerígeno. Mediante limitadas investigaciones se han encontrado que los elementos con mayor impacto en la salud son el mercurio, cadmio, arsénico y plomo, su concentración debe ser evaluada y monitoreada en los alimentos con riesgo de contaminación por dichos metales(**Reyes, Vergara, Torres, Díaz, & González, 2016**).

1.1.4. Contaminación del suelo

El suelo es un medio estático, atrapa los contaminantes y los retiene durante un largo periodo de tiempo. Una situación especial se tiene debido a la presencia de contaminantes inorgánicos ya que estos se acumulan de manera progresiva y pueden ser transferidos a las matrices de alimentos, ocasionando una amenaza para la salud ecológica y humana (Becerril et al., 2007).

Los compuestos potencialmente tóxicos presentes en la ceniza volcánica son el azufre, aluminio y elementos radiactivos. Además, está conformada por pequeños fragmentos de roca, minerales y óxido de silicio amorfo. La ceniza se caracteriza por ser dura, abrasiva e insoluble, la apariencia se asemeja a granos de arena (Casadevall, 1994). Entre los compuestos con mayor concentración se encuentran el silicio, titanio, aluminio, hierro, magnesio, manganeso, calcio, sodio, potasio, cromo, y fósforo. En la composición existe también la presencia de silicatos como minerales coloreados e incoloros (Guevara Caiquetan, 2015).

Los metales entran en las plantas por el proceso de absorción, siendo el primer paso para el ingreso en la cadena alimentaria. La acumulación dependerá del recorrido del metal a la raíz de la planta. Los oligoelementos sirven como nutrientes para los cultivos, con un aporte mínimo para el desarrollo de su ciclo vital sin superar cierto umbral tóxico para la planta (Prieto, González, Román, & Prieto, 2009).

Sánchez, Vizcaino, Mejía y Ávila (2018), estudiaron los suelos afectados por el sedimento de ceniza del volcán Cotopaxi mediante un análisis mineralógico y difracción de rayos X y espectrometría de masas. Este estudio determinó la alta concentración de aluminio, azufre, hierro, calcio, magnesio y titanio.

En la **Tabla 1**, se reportan datos experimentales sobre el estudio de la concentración (mg/Kg) de metales como: cadmio, zinc, cromo, plomo y cobre, en diferentes muestras de suelos y en plantas cultivadas en la misma zona, comparadas con datos sobre concentración tóxica crítica y límites de plantas acumuladoras.

Tabla 1 Concentración de algunos metales en suelo y plantas.

Origen	Concentración [mg kg ⁻¹]				
	Cadmio	Zinc	Cromo	Plomo	Cobre
Suelo normal (mg kg ⁻¹)	0,4	40	50	14	30
Suelo metalífero %	< 0,035	<15	<5	<5	<5
En planta normal parte aérea (mg kg ⁻¹)	0,05 - 0,7	25 - 150	0,1 - 5	5 - 10	5 - 20
Concentración tóxica crítica en parte aérea de una planta normal (mg kg ⁻¹)	5 - 30	100 - 400	5 - 30	30 - 300	20 - 100
Planta acumuladora sobre suelo metalífero (mg kg ⁻¹)	<560	<25000	<20000	<11395	<13700

Fuente: Poschenrieder & Barceló, (2015)

1.1.5. Métodos de detección para metales

La espectrofotometría de absorción atómica utiliza átomos que son capaces de absorber radiación de una fuente externa. La detección se da mediante un fotodetector que mide la absorción por diferencia entre la señal transmitida en presencia y ausencia del analito. Las moléculas presentes en las muestras se deben fragmentar como átomos libres mediante “atomización”. Los métodos utilizados para dicho proceso, son el uso de una llama química o un horno de grafito calentado eléctricamente, a altas temperaturas, logrando la disociación de las moléculas (**Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, 1995**).

1.1.5.1. Espectrofotometría de llama

Se considera como método analítico para determinar metales presentes en pequeñas cantidades. La sensibilidad se define como la concentración del analito con la producción de una absorción del 1%. Además, presenta limitaciones por la presencia de interferencias de origen químico, de matriz, de ionización y de absorción (**Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, 1995**).

1.1.5.2. Espectrofotometría por horno de grafito

Sus límites de detección y sensibilidad van desde 20 a 1000 veces mayor que las técnicas tradicionales, logrando detectar concentraciones tan bajas como 1 µg/L y requiere de muestra en volumen pequeño (**Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, 1995**).

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

- Evaluar el contenido de metales en suelos y en zanahoria (*Daucus carota* L.) cultivada en zonas agrícolas cercanas al volcán Tungurahua.

1.2.2. Objetivos específicos

- Determinar el contenido de cadmio, cobalto, níquel, plomo, estroncio, potasio, magnesio, manganeso, cobre, hierro y zinc en suelos agrícolas del cantón Quero.
- Determinar el contenido de cadmio, cobalto, níquel, plomo, estroncio, potasio, magnesio, manganeso, cobre, hierro y zinc en muestras de zanahoria cultivadas en el cantón Quero de la provincia de Tungurahua.
- Evaluar los límites de detección y cuantificación de los metales descritos arriba para las muestras de suelo y zanahoria.

1.3. Hipótesis

1.3.1. Hipótesis nula (H₀)

H₀: La concentración de metales pesados en muestras de suelo del cantón Quero y de zanahoria (*Daucus carota* L.) no sobrepasan los límites establecidos por la legislación vigente.

1.3.2. Hipótesis alternativa (H_a)

H₁: La concentración de metales pesados en muestras de suelo del cantón Quero y de zanahoria (*Daucus carota* L.) sobrepasan los límites establecidos por la legislación vigente.

1.4. Señalamiento de variables de la hipótesis

1.4.1. Variable independiente

Suelo y zanahoria (*Daucus carota* L.)

1.4.2. Variable dependiente: de los metales estudiados.

Contenido de potasio, cinc, manganeso, cobre, hierro, magnesio, níquel, plomo, cobalto, cadmio y estroncio.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

2.1.1. Muestras

Suelo y zanahoria (*Daucus carota* L.) de comunidad El Santuario del cantón Quero

2.1.2. Reactivos

- Ácido clorhídrico concentrado (99 % Fisher Scientific)
- Ácido nítrico concentrado (70 %, Fisher Scientific)
- Estándares monoelementales para absorción atómica (Cu, Fe, Mg, Mn, K, Co, Pb, Sr, Ni, Zn 1000 mg/l AccuStandart, USA)
- Óxido de lantano (99,5% Merck Darmstadt, Alemania)
- Óxido nítrico grado USP pureza 99,5 mínimo, Linde Ecuador S.A.
- Acetileno AA grado 2,5 pureza 99,5 %, Linde Ecuador S.A.
- Argón AP Grado 5,0; 8 m³ pureza 99,99 %., Linde Ecuador S.A.

2.1.3. Equipos de laboratorio

- Estufa BINDER VWR
- Agua ultrapura obtenida de un sistema Milli Q (ThermoScientific, Inglaterra, UK)
- Balanza analítica XPE204
- pH-metro METTER TOLEDO SEVENCOMPACT PH/ION
- Conductímetro THERMO SCIENTIFIC ORION VERSASTAR
- Mufla NABERTHERM LT 15/12/B180
- Plancha de agitación IKA C-MAG HS 7S1
- Espectrofotómetro de absorción atómica PG Instruments AA500

2.2.Métodos

2.2.1. Recolección de muestra

Las muestras de suelo y zanahoria fueron recolectadas en la zona afectada por la caída de cenizas del volcán Tungurahua en el periodo de actividad. Para la toma de muestras se utilizó el método de zigzag en el cultivar, a una distancia aproximada de 5 metros. En el terreno fijado, para la muestra de zanahoria se recolecto un racimo en su etapa final de crecimiento. En dicho lugar se excavo en forma de “V”, de 10 a 30 cm de profundidad recolectando un aproximado de 1 a 2 kg de suelo de cada punto. Las muestras fueron llevadas en bolsas de polietileno limpias, etiquetadas y trasladadas al laboratorio de Análisis Instrumental (UODIDE – ICIA, Proyecto Canje de Deuda) para su respectivo análisis.

2.2.2. Medición de parámetros fisicoquímicos

La determinación del porcentaje de humedad en las muestras de suelo se analizó por pérdida de peso aplicando el método 93.06-37.1.10 (AOAC, 2006). En la muestra de zanahoria se usó una balanza infrarroja (METTER TOLEDO HX 2014 MOISTURE ANALYZER), pesando 3 gramos de muestra a 150 °C y con criterio de secado de 1 mg/50 segundos.

La materia orgánica se determinó por pérdida de peso entre la masa inicial de la muestra sin humedad y la masa después de ser calcinada a 430 °C por 24 h, empleando una mufla (NABERTHERM LT 15/12/B180). Para ello se pesó 5 g de suelo en cápsulas de porcelana (Catagña et al., 2017).

Para la determinación de pH y conductividad se empleó 10 g de muestra de suelo en tubos Falcon y 25 ml de agua destilada, se homogenizó las muestras y se centrifugó a 5000 rpm por 10 min, para su respectiva medición (Dezseo, 2013).

2.2.3. Conservación de las muestras

Las muestras de suelo pasaron por un proceso de secado a temperatura ambiente, molido y tamizado con una malla No. 50. Las muestras de zanahoria fueron sometidas a un secado por convección con aire caliente a 60°C durante 24h hasta peso constante, molido y tamizado con una malla N°. 50 (Faithfull, 2005).

2.3.Verificación del procedimiento de calcinación y mineralización.

Para verificar el procedimiento de calcinación se hizo mediante la evaluación del porcentaje de recuperación en muestras de zanahoria dopadas con cobre, hierro, manganeso y zinc con un nivel de concentración. Para ello se seleccionó una muestra de zanahoria y se pesó aproximadamente 0,8 g en 10 capsulas de porcelana. Las primeras cinco capsulas fueron dopadas con 750 µl de cada una de las siguientes disoluciones: Fe 100 mg/l, Mn 10 mg/l, Zn 40 mg/l y Cu 10 mg/l, en las otras cinco capsulas se agregó a cada una 3 ml de HNO₃ 0,14 M. Posteriormente se evaporó el disolvente en una placa de calentamiento, luego se siguió el procedimiento descrito en la sección 2.5.3. Y los metales se determinaron como se indica en la sección 2.5.4.

El porcentaje de recuperación se determinó empleando la ecuación 1

$$\%R = \frac{C_{ma}-C_m}{C_a} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

C_m: Concentración de las muestras no adicionada

C_{ma}: Medida de la concentración en la muestra adicionada

C_a: Concentración conocida adicionada a la muestra

Ecuación1 para el cálculo del porcentaje de recuperación.

2.4.Evaluación del efecto matriz.

La evaluación del efecto matriz se hizo para hierro y manganeso a partir del extracto obtenido del fraccionamiento del suelo con agua regia (apartado 2.5.1). Se realizaron dos curvas de calibrado. Una con estándares acuosos monoelementales (y₁) y otra adicionando cantidades conocidas y fijas del extracto evaluado a los estándares (y₂), se representaron ambas gráficas de calibración y se comparó la pendiente empleando la prueba de t de *Student* con un nivel de confianza de 95 %,de calibración en medio acuoso y₁ = m₁[Mn] + b₁, y la recta discontinua se observa los puntos de adición estándar y₂ = m₂[Fe] + b₂.

2.5. Fraccionamiento de metales en suelo y zanahoria

2.5.1. Fraccionamiento en agua regia

Para la determinación de metales totales mediante fracción soluble en suelo, se pesaron 0,5 g de muestra, haciéndolos por una digestión con agua regia en una proporción 1:3 (2 ml de ácido nítrico concentrado y 6 ml de ácido clorhídrico concentrado) a 90°C por 2 h, filtración y aforo con ácido nítrico a 0,14 M (**García et al., 2006**).

2.5.2. Fraccionamiento en EDTA

Para determinar metales disponibles en suelo la preparación de las muestras fue con 20 ml de una mezcla extractarte (EDTA 0,05M, trietanolamina 0,1 M, cloruro de calcio dihidratado 0,01 M con agua ultra pura a pH 7), agitación por 2 h, centrifugación, decantación y posterior adición de 3 ml de ácido nítrico concentrado, continuando con un calentamiento a 90 °C por 2h, filtración y aforo con ácido nítrico a 0,14 M (**García et al., 2006**).

2.5.3. Adecuación de las muestras de zanahoria para la determinación de metales

Para la determinación de los metales en la muestra de zanahoria se trabajaron con muestras calcinadas a 450 °C por 10 h, seguida de una digestión con HCl 6 M, filtrado en tubos de 25 ml y aforado con HNO₃ 0,14 M (**AOAC, 2000**).

2.5.4. Determinación de metales: fracción soluble en agua regia y en EDTA

Las mediciones de cobalto, estroncio, plomo, níquel y cadmio se realizaron utilizando el horno de grafito como sistema de atomización mientras que potasio, magnesio, manganeso, cobre, hierro y zinc se determinaron empleando el atomizador de llama. En todos los casos se usó un espectrofotómetro de absorción atómica (PG Instruments modelo AA500), empleando estándares monoelementales (AccuStandart) para obtener curvas de calibración con el método 999.11 de la (**AOAC, 2005**).

Todas las muestras se procesaron por quintuplicado, se incluyó un blanco intercalado entre las muestras y el día del análisis se realizó una curva de calibración estándar a partir de patrones acuosos monoelementales enlistados en la **Tabla 2**. La calidad de los datos se verifico mediante el análisis de un punto de calibración utilizando de manera independiente otro material de referencia certificado acuoso de cadmio, plomo, cromo y níquel para

determinar la veracidad del método. En todos los casos se realizó el procedimiento cumpliendo con los criterios de verificación del método.

Tabla 2 Lista de materiales que serán empleados en la verificación de la veracidad del método.

Elemento	N° de Catálogo	N° de Lote	Proveedor
Cd	AA08N-1	214015095	AccuStandart, New Haven, USA
Co	AA14N-1	215035019	AccuStandart, New Haven, USA
Cu	AA15N-1	216095036	AccuStandart, New Haven, USA
Fe	STD-Fe	STDSFE18B1	PG Instrument, Lutterworth, Reino Unido
K	AA43N-1	216045178	AccuStandart, New Haven, USA
Mg	AA32N-1	215025028- 01	AccuStandart, New Haven, USA
Mn	AA33N-1	215105110	AccuStandart, New Haven, USA
Sr	AA55N-1	214015103- 01	AccuStandart, New Haven, USA
Pb	AA29N-1	215015115	AccuStandart, New Haven, USA
Ni	AA37N-1	215105040- 01	AccuStandart, New Haven, USA
Zn	AA70N-1	218035143	AccuStandart, New Haven, USA
Cd, Cr, Pb y Ni	PE3132	QT-0024858	Merck, Darmstadt, Alemania

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Zona de muestreo de suelo y zanahoria ubicado en el santuario del cantón Quero.

Las muestras de zanahoria y suelo fueron recolectadas en una parcela seleccionada cercana al volcán Tungurahua como se muestra en la **Figura 1**.



Figura 1 Ubicación geográfica de la zona estudiada (A) y parcela seleccionada (B)

Fuente: Google Earth, 2019

3.2. Características de las muestras

Los resultados obtenidos de la caracterización del suelo se muestran en la **Tabla 3**, se determinó pH y conductividad eléctrica en agua 1:2,5 p/v y materia orgánica por pérdidas por ignición, y en zanahoria humedad y cenizas.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de zanahoria y suelo.

Muestras	Suelo			Zanahoria	
	pH	MO (%)	CE (dS/m)	Humedad (%)	Cenizas (%)
1	6,06±0,06	3,38±0,03	0,158±0,00	90,07±0,91	8,484±0,47
2	5,88±0,06	2,93±0,16	0,145±0,00	91,05±0,19	7,393±0,15
3	6,01±0,001	3,01±0,15	0,133±0,00	88,94±0,67	8,053±0,07
4	6,28±0,05	2,12±0,02	0,065 ±0,00	89,59±0,30	6,626±0,08
5	6,48±0,04	2,37±0,08	0,071±0,00	91,18±0,08	7,271±0,04

Las propiedades fisicoquímicas del suelo dependen de las condiciones geográficas de la zona, además de las condiciones meteorológicas y a su vez de la contaminación que presente. Es así que el contenido de pH para un suelo arcilloso no contaminado y en condiciones óptimas para el cultivo es de 6 a 8, se encuentran dentro de este intervalo

Tabla 3 a su vez el contenido de materia orgánica aproximadamente 2,8 % muy por debajo del valor considerado el adecuado 6,11, esto se debe al bajo contenido de abono orgánico (Martínez & Lopez, 2001).

La composición de la zanahoria (*Daucus carota* L.) depende tanto de la variedad como del estado de madurez, además, el clima y la zona geográfica del suelo influyen en estas propiedades, con un contenido de materia seca entre 6 – 10 % dependiendo de la variedad del tubérculo (Espín, Brito, Villacrés, Rubio, & Nieto, 2001). Por lo tanto, el contenido de humedad **Tabla 3** para las muestras analizadas se encuentra comprendida entre 91,08 – 88,93 % de acuerdo con otros autores (Cuaran, 2009).

3.3. Validación de la curva de calibrado

En la **Tabla 4** se recogen los resultados correspondientes a la validación de la curva de calibrado para lo cual se empleó un estándar de referencia multielemental independiente del empleado en la construcción de la curva de calibrado.

Tabla 4. Validación de las curvas de calibrado

Metal	Ventana de aceptación		Valor obtenido	
	µg/l		µg/l	
	Mínimo	máximo	Mínimo ^a	Máximo ^a
Ni	441	819	617	628
Pb	114	212	174	184
Cd	114	212	114	124

^avalores promedio para n =5

Mediante la comparación de los datos obtenidos frente a los valores presentados como intervalos de trabajo para las soluciones estándar de níquel, plomo y cadmio, por lo cual estos se encuentran dentro de dichos límites establecidos para estos analitos, lo que se considera satisfactorio para el análisis de dichas muestras (Ibrahim, Seydou, Abudakar, & Sabiu, 2017).

3.4. Evaluación del efecto matriz en (*Daucus carota* L).

Se evaluó el efecto matriz considerando lo descrito en el apartado 2.4. Para lo cual se empleó hierro y manganeso. En la **Figura 2** se presenta los resultados obtenidos.

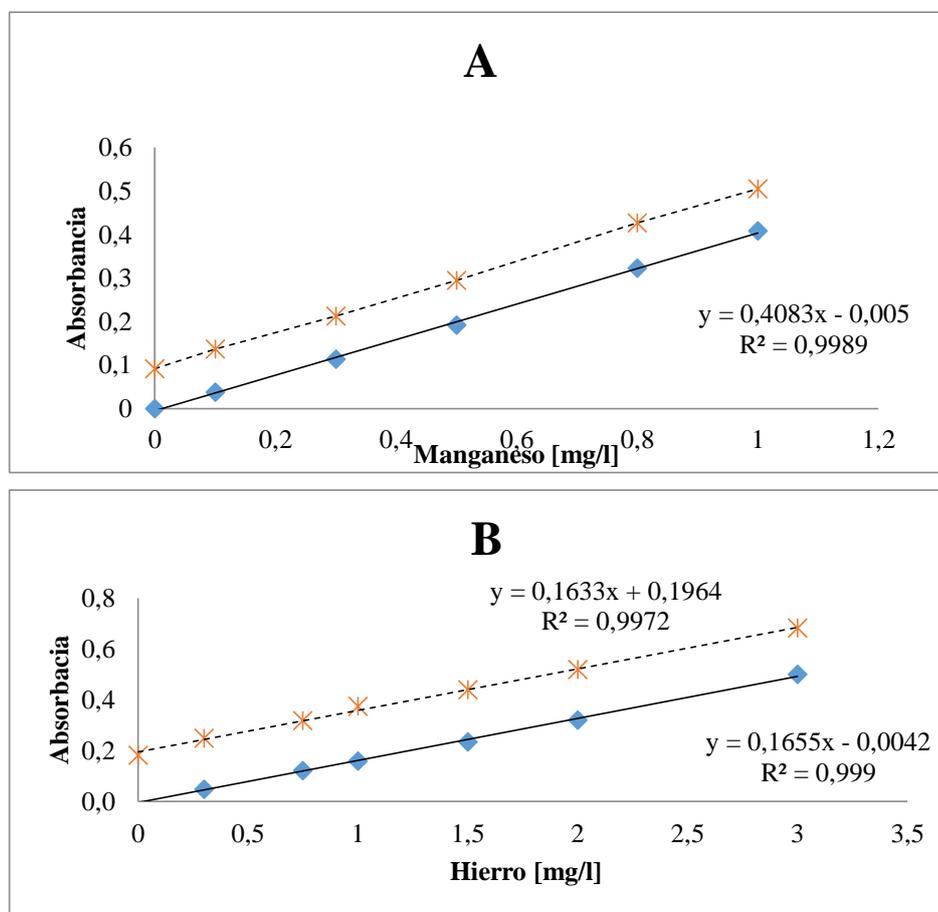


Figura 2 Evaluación del efecto matriz para hierro (B) y manganeso(A).

Se utilizó la prueba de Fisher-Snedecor, para verificar si las varianzas provienen de la misma población. Para hierro y manganeso resultó un F calculado de 0,37 y 2,54 respectivamente. El valor de F crítico con $\alpha = 0,05$ para Fe y Mn (6 grados de libertad de cada varianza del Fe y Mn) es de 4,26 y 5,05 respectivamente, lo que demuestra que las varianzas son homogéneas para los dos elementos. Seguidamente se determinó si había diferencia significativa entre las pendientes en ambos casos empleando la prueba de Student. Se obtuvo los valores de t calculado de 1.32 y 1.70 para Fe y Mn respectivamente, en ningún caso superó los valores de t crítico (2.18 y 2.23 para Fe y Mn). Con la comparación de las pendientes se identifica que no hay efecto matriz de estas dos rectas, con un 95 % de nivel de confianza (Domínguez, Placencia, Cereceda, Fadic, & Quiroz, 2014).

3.5. Cuantificación de la concentración de metales

Los metales determinados por el método de espectrofotometría en horno de grafito **Tabla 5** presentan valores por debajo de los establecidos en normativa ecuatoriana para muestras de suelo. Por otro lado, para la comparación de los resultados en las muestras de zanahoria se consideró información de estudios previos.

Tabla 5. Concentración de metales analizados por horno de grafito

Metal	Puntos	Totales	Disponibles	Zanahoria	Roca, Pazos, & Bech, (2007)
		mg/Kg			
Manganeso (Mn)	1	162,77±19,88	18,92±0,55	1,72±0,10	
	2	168,82±5,52	14,45±0,92	1,33±0,03	
	3	172,41±15,16	16,69±0,29	1,40±0,09	597
	4	194,93±14,15	13,18±0,84	1,29±0,04	
	5	199,66±14,98	13,80±0,35	1,19±0,04	
Cobre (Cu)	1	17,59±1,86	7,54±0,15	0,90±0,17	
	2	16,76±0,51	6,03±0,39	0,69±0,15	
	3	16,83±0,79	6,85±0,21	0,82±0,20	23,62
	4	18,03±1,07	6,66±0,33	1,10±0,23	
	5	17,75±0,88	7,33±0,09	0,80±0,09	
Hierro (Fe)	1	6362,73±482,48	179,61±6,22	4,92±0,53	
	2	7951,63±403,47	161,27±7,53	4,31±0,39	
	3	7976,39±756,45	178,88±8,95	6,15±0,71	27280
	4	8415,86±869,85	109,56±9,51	5,46±0,33	
	5	8626,22±450,55	148,72±5,12	5,14±0,09	
Magnesio (Mg)	1	1301,15±139,88	63,93±5,09	94,30±4,34	
	2	1846,11±211,99	46,55±4,27	90,93±6,89	
	3	1880,60±147,21	52,57±1,84	108,52±7,19	---
	4	2838,48±247,19	42,83±3,11	97,78±6,66	
	5	2877,49±50,32	70,41±6,27	98,39±8,22	
Potasio (K)	1	134,21±14,72	101,95±7,12	2198,85±146,99	
	2	112,74±8,56	96,43±3,72	2008,70±147,11	---
	3	103,46±6,25	95,00±8,37	2255,10±150,77	

Metal	Puntos	Totales	Disponibles mg/Kg	Zanahoria	Roca, Pazos, & Bech, (2007)
	4	105,78±12,09	81,98±9,34	1882,95±106,024	
	5	85,49±8,47	79,88±9,58	2051,80±126,92	
	1	32,68±2,46	10,50±0,38	3,28±0,37	
	2	29,25±1,23	6,42±0,46	2,60±0,17	
Cinc (Zn)	3	30,47±3,35	7,14±0,31	2,98±0,21	60
	4	32,05±3,61	4,71±0,37	2,22±0,06	
	5	30,87±2,03	4,95±0,20	2,30±0,18	

Se muestra el promedio y la desviación estándar para n= 5

Fuente: (MAE. Ministerio del Ambiente del Ecuador Recurso Suelo, 2002)

Siendo la concentración para cobalto mediante la normativa de 10 mg/kg y se obtuvo valores entre 2,49 y 4,62 mg/kg para fracción soluble en agua regia, y su biodisponibilidad fue de 0,68 a 1,10 mg/kg, dichos valores se encuentran por debajo de los reportados en la normativa nacional 10 mg/kg esta diferencia se debe a la falta de nutrientes tipo abono para la regeneración del suelo durante el periodo de cosecha (**MAE. Ministerio del Ambiente del Ecuador Recurso Suelo, 2002**). Para la muestra de zanahoria la concentración fue entre 0,04 y 0,06 mg/kg, estando en concordancia con los reportados en bibliografía, además, se ha reportado el cobalto para la zanahoria y otros alimentos como la papa y el hígado brindan un mayor aporte de dicho metal en la dieta, ya que forma parte molecular de la vitamina B12 (**Silva, 2012**).

Para níquel la fracción soluble en agua regia se encontró entre 10,61 y 13,51 mg/Kg, y en la fracción biodisponible estuvo entre 1,43 y 2,02 mg/kg. La reportada por la normativa nacional es de 20 mg/kg, parámetro considerado como criterio de calidad para suelos con uso agrícola (**MAE. Ministerio del Ambiente del Ecuador Recurso Suelo, 2002**). La concentración de este metal en la zanahoria fue entre 0,23 y 0,36 mg/kg, similar al valor reportado en investigaciones previas en fruto maduro para consumo fresco (**Kabata & Pendias, 2001**)

La concentración de plomo mediante normativa es de 19 mg/kg, y los valores experimentales fueron de entre 1,47 y 2,19 mg/kg en la fracción soluble en agua regia, y para la fracción disponible fue entre 0,29 y 0,37 mg/kg esta diferencia puede deberse a la

zona geográfica del terreno (Escobar, 2016). La zanahoria presenta un contenido de este metal entre 0,06 y 0,10 mg/kg, en estudios realizados a esta hortaliza reportan valores que tienen relación con los resultados experimentales reportados por otros investigadores (Intawongse & Dean, 2006).

Mientras que para la concentración de cadmio en normativa es de 0,5 mg/kg, obteniendo valores para dicho metal en fracción total entre 0,14 y 0,2 mg/kg, y concentración biodisponible entre 0,05 y 0,08 mg/kg, presentando similitud con los datos bibliográfico (MAE. Ministerio del Ambiente del Ecuador Recurso Suelo, 2002). Este metal en la muestra de zanahoria se encuentra en concentraciones entre 0,01 y 0,02 mg/kg, teniendo concordancia con los valores reportados para la misma hortaliza (Intawongse & Dean, 2006).

Finalmente, la fracción soluble para estroncio se encontró entre 5,98 y 10,41 mg/kg, mientras que en la fracción biodisponible fue entre 1,69 y 3,11 mg/kg. No se reportan datos en la normativa nacional. En las muestras de zanahoria la concentración experimental fue entre 0,96 y 1,77 mg/kg, evidenciando una cercanía con los valores reportados en estudios previos (Kabata & Pendias, 2001).

Los metales determinados por el método de espectrofotometría en llama se muestran en la **Tabla 6**. Presentan valores por debajo de los reportados en estudios para muestras de suelo. Por otro lado, para la comparación de los resultados en las muestras de zanahoria se consideró información de estudios previos.

Tabla 6. Concentración de metales analizados por llama

Metal	Puntos	Totales	Disponibles	Zanahoria	Roca, Pazos, & Bech, (2007)
		mg/Kg			
Manganeso (Mn)	1	162,77±19,88	18,92±0,55	1,72±0,10	
	2	168,82±5,52	14,45±0,92	1,33±0,03	
	3	172,41±15,16	16,69±0,29	1,40±0,09	597
	4	194,93±14,15	13,18±0,84	1,29±0,04	
	5	199,66±14,98	13,80±0,35	1,19±0,04	
Cobre (Cu)	1	17,59±1,86	7,54±0,15	0,90±0,17	
	2	16,76±0,51	6,03±0,39	0,69±0,15	23,62

Metal	Puntos	Totales	Disponibles mg/Kg	Zanahoria	Roca, Pazos, & Bech, (2007)
	3	16,83±0,79	6,85±0,21	0,82±0,20	
	4	18,03±1,07	6,66±0,33	1,10±0,23	
	5	17,75±0,88	7,33±0,09	0,80±0,09	
Hierro (Fe)	1	6362,73±482,48	179,61±6,22	4,92±0,53	
	2	7951,63±403,47	161,27±7,53	4,31±0,39	
	3	7976,39±756,45	178,88±8,95	6,15±0,71	27280
	4	8415,86±869,85	109,56±9,51	5,46±0,33	
	5	8626,22±450,55	148,72±5,12	5,14±0,09	
Magnesio (Mg)	1	1301,15±139,88	63,93±5,09	94,30±4,34	
	2	1846,11±211,99	46,55±4,27	90,93±6,89	
	3	1880,60±147,21	52,57±1,84	108,52±7,19	---
	4	2838,48±247,19	42,83±3,11	97,78±6,66	
	5	2877,49±50,32	70,41±6,27	98,39±8,22	
Potasio (K)	1	134,21±14,72	101,95±7,12	2198,85±146,99	
	2	112,74±8,56	96,43±3,72	2008,70±147,11	
	3	103,46±6,25	95,00±8,37	2255,10±150,77	---
	4	105,78±12,09	81,98±9,34	1882,95±106,024	
	5	85,49±8,47	79,88±9,58	2051,80±126,92	
Cinc (Zn)	1	32,68±2,46	10,50±0,38	3,28±0,37	
	2	29,25±1,23	6,42±0,46	2,60±0,17	
	3	30,47±3,35	7,14±0,31	2,98±0,21	60
	4	32,05±3,61	4,71±0,37	2,22±0,06	
	5	30,87±2,03	4,95±0,20	2,30±0,18	

Se muestra el promedio y la desviación estándar para n= 5

La fracción total en agua regia para manganeso fue entre 162,77 y 199,66 mg/kg, y entre 13,18 y 18,92 mg/kg para la fracción biodisponible, encontrándose muy por debajo del valor reportado en estudios previos es de 597 mg/kg. Este metal presenta una característica de ser menos absorbido por los suelos pero más fácil por las plantas con una mayor movilidad causando daños a los órganos de la planta (Roca et al., 2007). Las muestras de zanahoria presentaron una concentración entre 1,19 y 1,72 mg/kg de este metal, el valor

bibliográfico encontrando es semejante a los valores experimentales (**Kabata & Pendias, 2001**).

La concentración total de cobre en las muestras de suelo fueron entre 16,76 y 18,03 mg/kg, y la concentración biodisponible entre 6,03 y 7,54 mg/kg, dichos valores se encuentran por debajo del reportado por la normativa nacional 30 mg/kg (**MAE. Ministerio del Ambiente del Ecuador Recurso Suelo, 2002**) y de un estudio 23,62 mg/kg (**Roca et al., 2007**). La concentración en las muestras de zanahoria fue entre 0,69 y 1,10 mg/kg los valores son similar a los reportados en estudios (**Kabata & Pendias, 2001**)

Para hierro la concentración en fracción total fue entre 6362,73 y 8626,22 mg/kg, y en la fracción biodisponible entre 109,56 y 179,61 mg/kg, dichos valores son inferiores a los reportados en estudios de 27280 mg/kg (**Roca et al., 2007**). Mientras que para las muestras de zanahoria la concentración fue entre 4,31 y 6,15 mg/kg, teniendo concordancia con los valores reportados en bibliografía (**Sillanpää, 1982**).

Para potasio y magnesio se investigaron otros metales que a pesar de que no están en las normativas están considerados como nutrientes.

En la concentración total de magnesio se obtuvieron valores entre 1301,15 y 2877,49 mg/kg, y para la fracción biodisponible entre 42,83 y 70,41 mg/kg. Y en el caso de la zanahoria la concentración fue entre 90,93 y 108,52 mg/kg. Según lo recomendado por la OMS lo permitido de ingesta diaria de magnesio para hombres y mujeres va desde 310-420 mg/día (**National Institute of Health, 2016a**)

Los valores de fracción total para el potasio fueron entre 85,49 y 134,21 mg/kg, mientras que para la fracción biodisponible fue entre 79,88 y 101,95 mg/kg. Mientras que en las muestras de zanahoria fue entre 1882,95 y 2255,10 mg/kg. La OMS recomienda una ingesta de potasio de al menos 3510 mg/día en adultos (**Organización Mundial de la Salud OMS, 2013**).

Por último, la fracción total de cinc presento valores entre 29,25 y 32,68 mg/kg y para la fracción biodisponible se obtuvo valores entre 4,71 y 10,50 mg/kg, valores inferiores a la concentración reportada en la norma nacional de 60 mg/kg (**MAE. Ministerio del Ambiente del Ecuador Recurso Suelo, 2002**) y de 75,9 reportado por un estudio de suelo (**Roca et al., 2007**). Mientras para la zanahoria la concentración de dicho metal fue 2,22 y

3,28 mg/kg similar a los obtenidos en estudios previos (**Kabata& Pendias, 2001**), y al igual que el valor reportado por **Sillanpää, (1982)**.

3.6.Verificación del procedimiento de calcinación y mineralización.

Se determinó el porcentaje de recuperación para manganeso, cobre, hierro y zinc considerando lo descrito en el apartado 2.3. En la **Tabla 7** se reportan los resultados obtenidos.

Tabla 7. Porcentaje de recuperación.

Metal	% de recuperación
Mn	109± 0,003
Zn	103± 0,09
Cu	101±0,02
Fe	103±0,04

Se muestra el promedio y la desviación estándar para n= 5

La medición de la exactitud del método es fundamental en este tipo de determinaciones, por lo cual esta medida representa la coherencia entre los valores experimentales y los de referencia, tomando en consideración el porcentaje de recuperación. Para el caso del cobre en estudios previos reportan porcentajes de 94,90 a 106,11 %, que son semejantes al obtenido de 101% (**Jara & García, 1996**). Teniendo en consideración que el coeficiente de variación debe ser inferior al máximo permitido ≤ 10 % (**Dux, 2013**).

3.7.Factor de biodisponibilidad de metales

Aplicando la **Ecuación 2** Se estableció el factor de biodisponibilidad (β), utilizado para la evaluación de la fracción biodisponible con respecto a la fracción total del metal presente en el suelo.

Ecuación 2

$$\beta = \frac{\text{Concentración del metal}_{\text{Biodisponible}}}{\text{Concentración del metal}_{\text{Total}}}$$

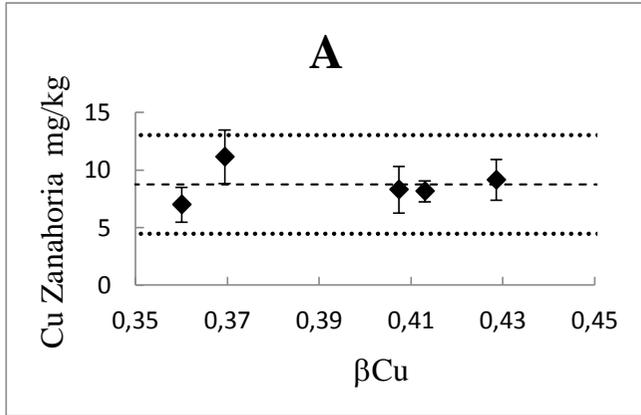
En la **Figura 3** se muestra la correlación entre la concentración de cada metal presente en la muestra de zanahoria en el eje de las ordenadas y el factor de biodisponibilidad del mismo metal en el eje de las abscisas. La línea discontinua central representa el promedio

global del contenido de metal en las muestras de zanahoria y en su entorno, las líneas discontinuas finas representan los límites superior e inferiores calculados como el promedio \pm la desviación estándar.

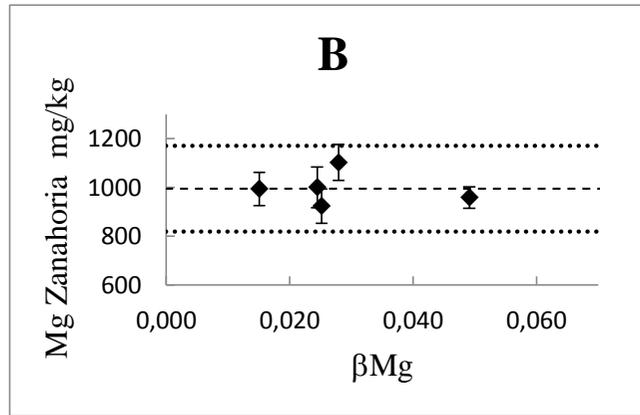
Los valores obtenidos para cadmio y plomo en zanahoria se encuentran dentro de los límites reportados por **Prieto, González, Román, & Prieto (2009)**, esto nos indica que la planta absorbe la cantidad de metales necesaria para su desarrollo, dependiendo de su especie vegetal y concentración de metales en suelo. Aplicando estrategias de resistencia las plantas pueden desarrollar tenacidad a concentraciones altas de metales en el entorno.

En todos los metales no se observó alguna tendencia de acumulación, esto podría ser debido que esta hortaliza es de ciclo corto el cual evita absorber los metales en los 4 meses que demora su desarrollo hasta la cosecha.

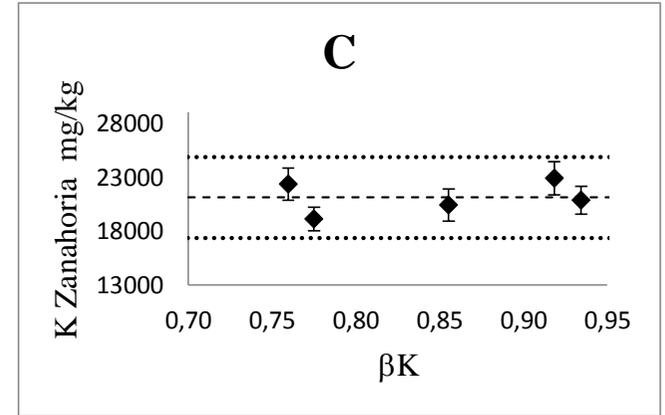
Cobre (Cu)



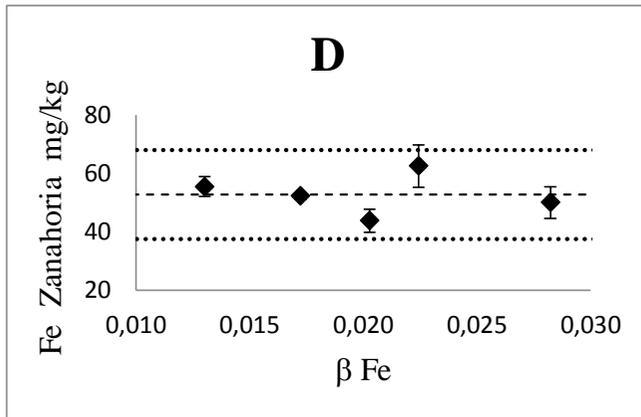
Magnesio (Mg)



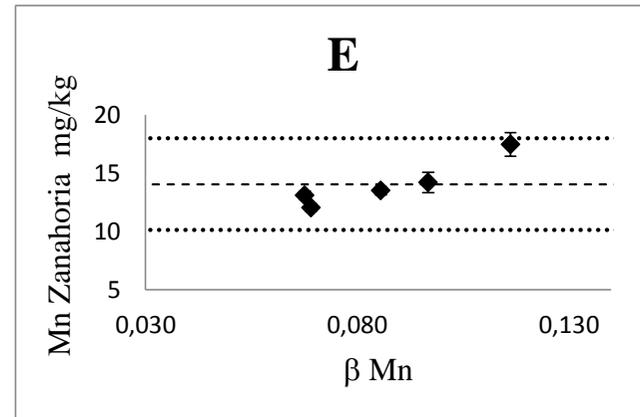
Potasio (K)



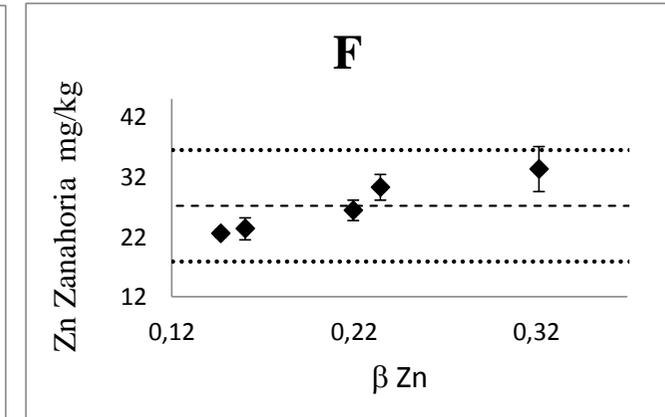
Hierro (Fe)



Manganeso (Mn)



Cinc (Zn)



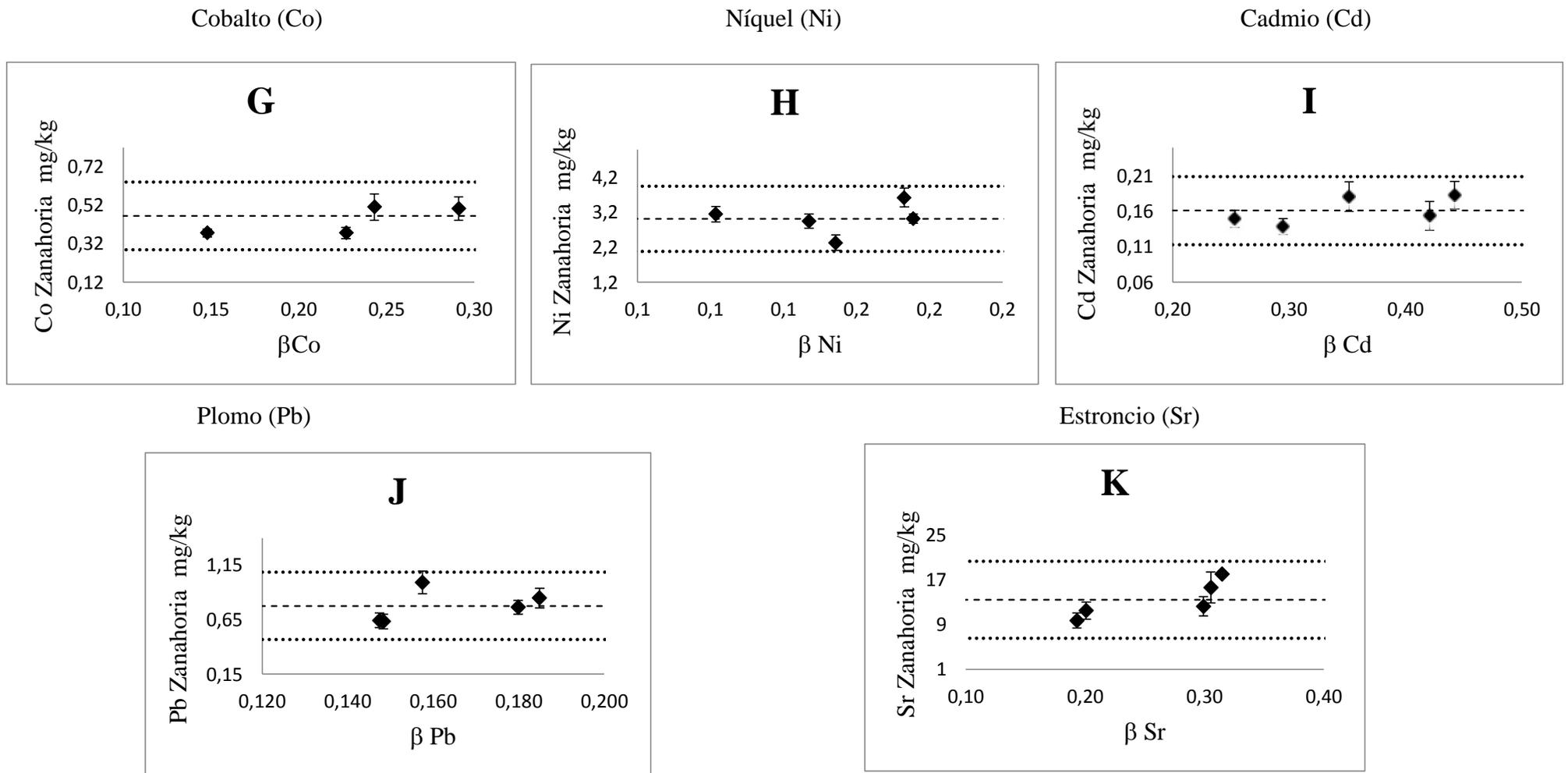


Figura 3.Factor de ingesta biodisponible del metal por la planta.

3.8.Límites de detección y cuantificación para suelo y zanahoria

Se determinó los límites de detección y cuantificación para zanahoria, suelo total y disponible de los metales estudiados. En la **Tabla 8** se reportan los resultados obtenidos.

Tabla 8. Límites de detección y cuantificación de metales.

Metales	Zanahoria		Metales totales		Metales biodisponibles	
	LOD, mg/kg	LOQ, mg/kg	LOD, mg/kg	LOQ, mg/kg	LOD, mg/kg	LOQ, mg/kg
Co	0,01	0,03	0,17	0,56	0,02	0,06
Pb	0,01	0,04	0,21	0,71	0,02	0,07
Cd	0,00	0,01	0,03	0,09	0,00	0,01
Ni	0,02	0,06	0,30	1,00	0,03	0,10
Sr	0,03	0,12	0,56	1,87	0,06	0,19
Mn	0,04	0,14	0,69	2,31	0,07	0,23
Cu	0,04	0,12	0,58	1,92	0,06	0,19
Fe	0,13	0,43	2,09	6,96	0,21	0,70
Mg	0,01	0,05	0,22	0,75	0,02	0,07
K	0,03	0,10	0,48	1,60	0,05	0,16
Zn	0,043	0,143	0,699	2,331	0,070	0,233

LOD: límite de detección, LOQ: Limite de cuantificación

Los valores calculados para el límite de detección en zanahoria para cobalto, plomo, cadmio y magnesio presentaron menor concentración. Para metales totales en suelos el límite de detección más bajo fue para cadmio con 0,03 mg/kg. Y en metales biodisponibles como cobalto, plomo, cadmio, níquel y magnesio se obtuvo valores bajos. Mientras que en los límites de cuantificación en la zanahoria los valores más pequeños son para cadmio y cobalto. Por otro lado, plomo y magnesio son los valores más bajos en metales totales en suelos. Finalmente, los límites más bajos para metales biodisponibles en el suelo fueron en el caso de cadmio, cobalto, plomo, y magnesio.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

- Fue estudiado un suelo correspondiente a una parcela agrícola ubicada en el Santuario del cantón Quero los cuales fueron moderadamente ácido, con efecto despreciable de salinidad y muy bajo del contenido de materia orgánica según la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales de Ecuador.
- En estos suelos se evaluó el contenido de cadmio, cobalto, níquel, plomo, estroncio, potasio, magnesio, manganeso, cobre, hierro y zinc y en todos los casos estuvieron por debajo de las normas del Ministerio del Ambiente del Ecuador. Para las muestras de zanahoria (*Daucus carota* L.) cultivadas en estos mismos suelos el contenido de estos metales fue similar a otros estudios y en todos los casos estuvieron por debajo de otras normas consultadas.
- Adicionalmente, se evaluó el índice de biodisponibilidad de metales en suelo expresado como el metal extraído con EDTA sobre el metal extraído con agua regia y se encontró que el de mayor porcentaje de biodisponibilidad fue el potasio seguido del cobre, cadmio, cobalto, estroncio, zinc, plomo, níquel, manganeso, magnesio y hierro.
- En cuanto a los límites de detección para las muestras de zanahoria y suelo total y biodisponible se encontró valores decrecientes para cada metal estudiado como fue el hierro seguido del manganeso, cobre, estroncio, potasio, níquel, magnesio, zinc, plomo, cobalto y cadmio.

4.2. Recomendaciones

- Estudiar el efecto que producen los metales pesados en el organismo por la utilización de pesticidas en hortalizas de consumo fresco y de gran producción a nivel nacional.
- Promover el estudio basado en el análisis de metales pesados presentes en tubérculos, hortalizas y en suelos utilizados para la agricultura, para garantizar la soberanía alimentaria en el país

- Para el caso de la determinación de elementos traza se recomienda realizar la determinación el mismo día para evitar cualquier variabilidad en el resultado final.

MATERIALES DE REFERENCIA

5.1.Referencias bibliográficas

- AOAC. (2000). *Methods of Analysis*, A.O.A.C., Volume 11. California: AOAC. Official methods 999.11, Determination of Lead, Cadmium, Copper, Iron and Zinc in foods.
- AOAC. (2005). *Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL*. 18th ed. Association of Official of Analytical Chemist. Washington, DC.
- AOAC. (2006). *Official methods of analysis Proximate Analysis and Calculations Moisture (M) Fruits, Vegetables, and their Products - item 107*. Association of Analytical Communities. Reference data: Method 934.06 (37.1.10); NFNAP; WATER.
- Basantes, E. (2015). Manejo de Cultivos Andinos del Ecuador. In *Comisión Editorial de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE*.
- Becerril, J. M., Barrutia, O., Garcia Plazaola, J. I., Hernández, A. J., Olano, J. M., & Garbisu, C. (2007). Especies nativas de suelos contaminados por metales: aspectos ecofisiológicos y su uso en fitorremediación. *Ecosistemas*, 16(2), 50–55. <https://doi.org/10.7818/re.2014.16-2.00>
- Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. (1995). *Análisis de metales en agua potable y residual por espectrofotometría de absorción atómica* (No. OPS/CEPIS/PUB/95.10). Retrieved from <http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/fulltext/analisis.pdf>
- Cuaran, N. (2009). *Identificación de las propiedades físico-químicas de la zanahoria amarilla (Daucus carota L) variedad Chantenay, en dos estados de madurez (inmaduro-maduro) proveniente de Antonio Ante-Imbabura*. 112. Retrieved from http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/332/2/03_AGI_247_TESIS.pdf
- Dezzeo, N. (2013). *Protocolos Metodológicos Para La Caracterización De Suelos*. 1–28.
- Domínguez, A. M., Placencia, F., Cereceda, F., Fadic, X., & Quiroz, W. (2014). Analysis of tomato matrix effect in pesticide residue quantification through QuEChERS and single quadrupole GC/MS. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 74(2), 148–156. <https://doi.org/10.4067/S0718-58392014000200004>
- Dux, J. (2013). *Handbook of quality assurance for the analytical chemistry laboratory*.

Springer Science & Business Media.

- Escobar, S. (2016). *Determinación de la Presencia de Plomo y Cadmio en Frutilla (Fragaria ananassa) y Tomate (Solanum Lycopersicum) en el Quinche* (Universidad Central del Ecuador). Retrieved from <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/10068/1/T-UCE-0004-81.pdf>
- Espín, S., Brito, B., Villacrés, E., Rubio, A., & Nieto, C. (2001). Composición química, valor nutricional y usos potenciales de siete especies de raíces y tubérculos andinos. *Acta Científica Ecuatoriana*, 7, 15. Retrieved from <http://repositorio.educacionsuperior.gob.ec/bitstream/28000/1045/1/T-SENESCYT-0230.pdf>
- García, H., Zauahre, M. El, Morán, H., Acosta, Y., Senior, A., & Fernández, N. (2006). Análisis comparativo de dos técnicas de digestión para la determinación de metales pesados en lodos residuales. *Multiciencias*, 6(3), 234–243.
- Guerrero, M. (2014). *Estudio Agroproductivo de la Zona Baja del Cantón Quero, Provincia de Tungurahua* (Universidad Técnica de Ambato). Retrieved from [http://repo.uta.edu.ec/bitstream/123456789/8727/1/Tesis-94 Ingeniería Agronómica -CD 316.pdf](http://repo.uta.edu.ec/bitstream/123456789/8727/1/Tesis-94%20Ingeniería%20Agronómica-CD%20316.pdf)
- Guevara Caiquetan, A. del C. (2015). *Estudio de las propiedades de las cenizas del volcán Tungurahua, Ecuador, para identificar los factores que determinan su impacto en suelos y cultivos*. Retrieved from <https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/object/boreal:170338>
- Ibrahim, A., Seydou, H., Abudakar, A., & Sabiu, M. (2017). Validation of Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) for Trace Elements Analysis of Environmental Samples. *Journal of Physics*, 6(2), 8–12. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/324694773_Validation_of_Atomic_Absorption_Spectroscopy_AAS_for_Trace_Elements_Analysis_of_Environmental_Samples
- Intawongse, M., & Dean, J. R. (2006). Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Additives and Contaminants*, 23(1), 36–48. <https://doi.org/10.1080/02652030500387554>
- Jara, M., & García, L. (1996). Aplicación de Microondas en la Digestión de Hígado de Bovino para la Cuantificación de Metales Pesados. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 12(1), 41–44. Retrieved from

- <https://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/31003/28711>
- Kabata, A., & Pendias, H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants* (Tercera). Retrieved from www.crcpress.com
- MAE. Ministerio del Ambiente del Ecuador Recurso Suelo. (2002). *Norma de Calidad Ambiental del Recurso Suelo y Criterios de Remediación para Suelos Contaminados*. Retrieved from https://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/6078/39/LIBRO_VI_Anexo_2_Remediacion_de_suelos.pdf
- Martinez, V. & Lopez, F. (2001). Efecto de Hidrocarburos en las Propiedades Físicas y Químicas de Suelo Arcilloso. *Terra*, 19, 9–17. Retrieved from <https://www.redalyc.org/pdf/573/57319102.pdf>
- National Institute of Health. (2016a). *Magnesio*. 3. Retrieved from <http://ods.od.nih.gov/HealthInformation/RecursosEnEspanol.aspx>.
- Organización Mundial de la Salud OMS. (2013). Ingesta de potasio en adultos y niños. *Organización Mundial de La Salud (OMS)*, 1–7
- Poschenrieder, C., & Barceló, J. (2015). Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. *Suelo y Plantas*, 2(January 1992), 345–361.
- Prieto, J., González, C., Román, A., & Prieto, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10(1), 29–44. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=93911243003>
- Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Díaz, M., & González, E. (2016). Contaminación por Metales Pesados: Implicaciones en Salud, Ambiente y Seguridad Alimentaria. *Revista de Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 16, 66–77.
- Roca, N., Pazos, M. S., & Bech, J. (2007). Disponibilidad de cobre, hierro, manganeso, zinc en suelos del no Argentino. *Ciencia Del Suelo*, 25(1), 31–42.
- Severiche Sierra, C. A., & González García, H. (2013). Verificación analítica para las determinaciones de cromo hexavalente en aguas por espectrofotometría. *Ingenierías USBmed*, 4(1), 22. <https://doi.org/10.21500/20275846.279>
- Sillanpää, M. (1982). *Micronutrients and the nutrient status of soils: a global study*. Food & Agriculture Org.
- Silva, P. (2012). Cobre en alimentos de consumo básico por espectroscopia de absorción atómica modalidad de llama. *Costarr Salud Pública*, 21(2), 92–95. Retrieved from <https://www.scielo.sa.cr/pdf/rcsp/v21n2/art09v21n2.pdf>

ANEXOS



Figura 4 Muestras de suelos y zanahorias recolectadas en una parcela cercana al volcán Tugurahua



Figura 5 Determinación de humedad en zanahoria utilizando una balanza infrarroja



Figura 6 Suelos en proceso de digestión con ETA y agua regia

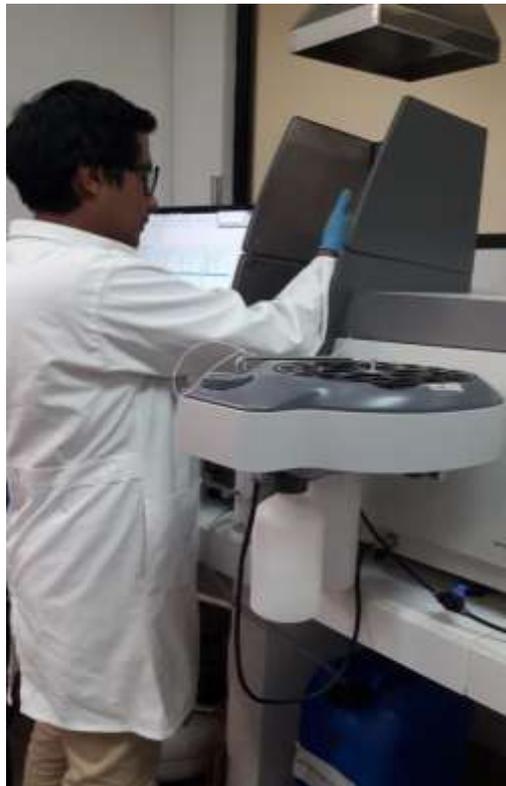


Figura 7 Lectura de los metales en suelo y zanahoria

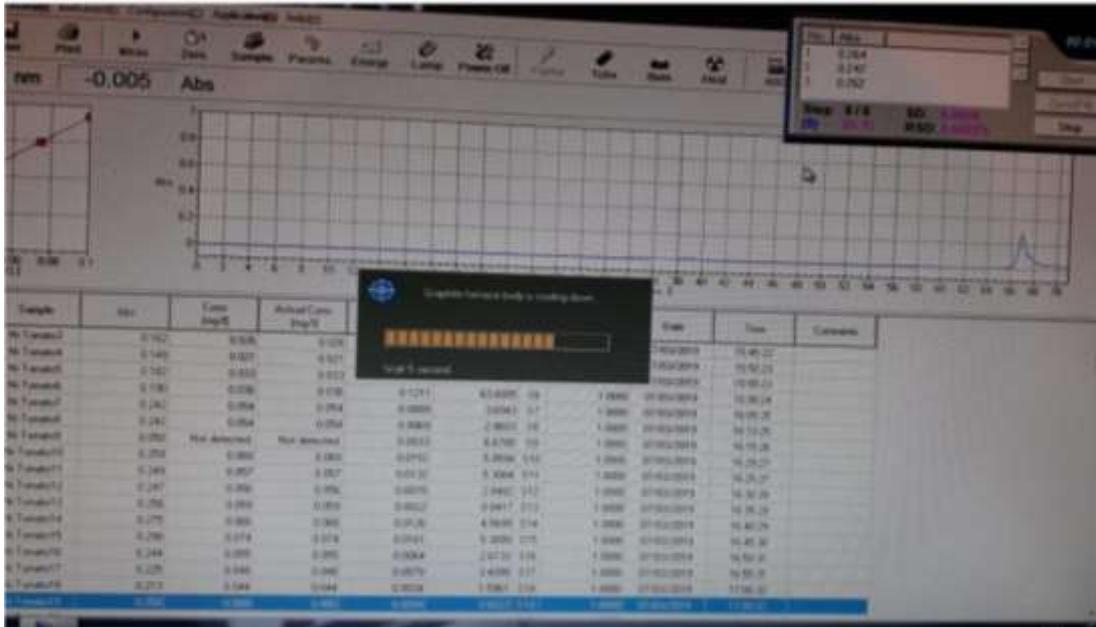


Figura 8 Señal emitida por el equipo



Figura 9 Calcinación y mineralización de las muestras de suelo y zanahoria



Figura 10 Lámparas de cátodo hueco para cada metal

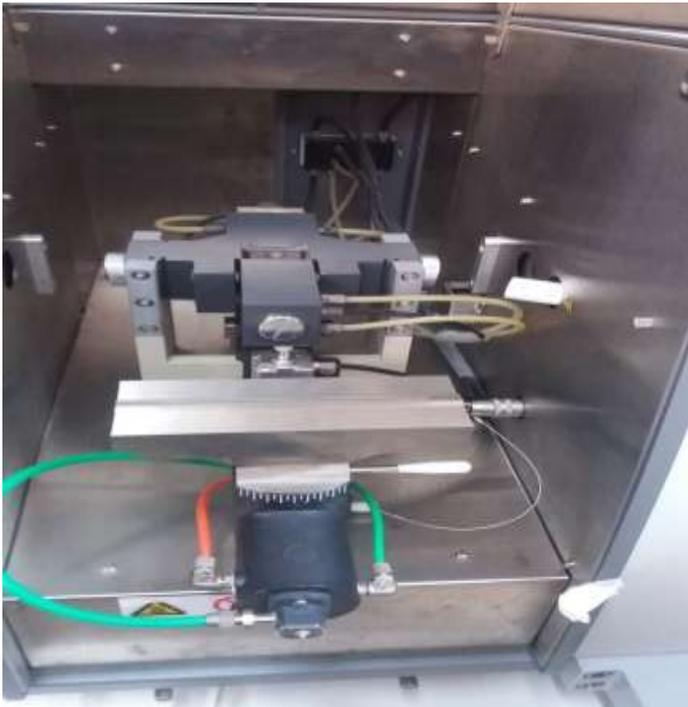


Figura 11 Espectrofotometro de atomización por llama y horno de grafito



Figura 12 Filtrado de las muestras a ser medidas

UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO
FACULTAD DE INGENIERIA AGRONOMICA
LABORATORIO DE ANALISIS QUIMICO FIAGR

CALLE 19-01-09 Telf: 0812-98117 Fax: 0812-98117 - Fax: 0812-98117 - Fax: 0812-98117

LABORATORIO DE ANALISIS QUIMICO FIAGR

Datos del cliente:

Nombre:	Georgette Valencia	COB. LAB:	PRB 2019
Atención:	Georgette Valencia	MUESTRA:	Suero
DIRECCIÓN:	Cuevas	MATER:	S
PROVINCIA:	Dinaguá	ANÁLISIS:	Completos
CANTÓN:	Cuevas	FECHA DE TOMA DE MUESTRA:	20/06/19

Datos de la muestra:

RESPONSABLE DE TOMA DE MUESTRA: _____

LOTE: _____

CULTIVO ANTERIOR: _____

CULTIVO ACTUAL: _____

ANÁLISIS	Unidad	Valor	Nivel
pH (suero)		7.35	A
C.E. (suero)	mg/100 g	0.03	A
Textura (suero)	mg/100 g	0.1	A
Acidez	%		
Almidón	%		
M.O.	%	3.5	M
N - TOTAL	ppm	29.7	B
P	ppm	193	A
K	mg/100 g	0.3	M
Ca	mg/100 g	4	A
Mg	mg/100 g	1.1	A
Cl	ppm	6	A
Na	ppm	6	M
Zn	ppm	7	M
Cu	ppm	4	O
Mn	ppm	3	O
Co	ppm	17	O

Quím. MATÍAS TORRADO
RESPONSABLE DEL ANALISIS

Figura 13 Resultados enviados al Laboratorio de Análisis Químico FIAGR

Ensayos en laboratorios independientes

Tabla 9. Datos experimentales obtenidos en unidades de laboratorio certificada.

	Valor obtenido	Lab. FIAGR (UTA)	Lab. INIAP
pH	6,06	6,03	6,05
% MO	3,4	3,8	2,90
CE (ds/m)	0,16	0,1	
Metales [mg/kg]			
Manganeso	18,92	5	11,00
Magnesio	63,93	430,1	465,3
Cobre	7,54	6	4,3
Zinc	10,5	7	11,8
Potasio	101,95	117,3	308.9

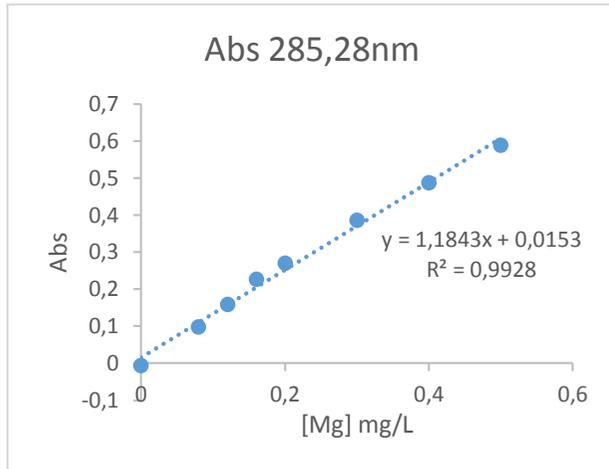
Tabla 10 Parámetros instrumentales óptimos establecidos para la determinación de cada metal con horno de grafito

Parámetros de análisis	Cadmio (Cd)	Cobalto (Co)	Níquel (Ni)	Plomo (Pb)	Estroncio (Sr)
Línea analítica	228,8 nm	240,7 nm	232,0 nm	283,3 nm	460,7 nm
Ancho de ventana	0,4 nm	0,2 nm	0,2 nm	0,4 nm	0,4 nm
Factor de filtro	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Corriente de la lámpara	5,0 ma	7,0 ma	4,0 ma	3,0 ma	3,0 ma
Tiempo de integración	3,0 sec	3,0 sec	3,0 sec	3,0 sec	5,0 sec
Corrección de la absorbancia inespecífica	D ₂				
Tipo de grafito	plataforma recubierta				
Tamaño de la muestra	10 µL				
Acidez	0,1% HNO ₃				
Sensibilidad	0,4pg/mL	5,18pg/mL	8,97pg/mL	5,18pg/mL	1,93pg/mL
Límite de detección	0,25pg/mL	4,23pg/mL	8,57pg/mL	3,88pg/mL	1,05pg/mL
Intervalo lineal	0,10-6,0 pg/mL	1,0-100,0 pg/mL	1,0-150,0 ng/mL	1,0-100,0 ng/mL	0,2-30,0 ng/mL

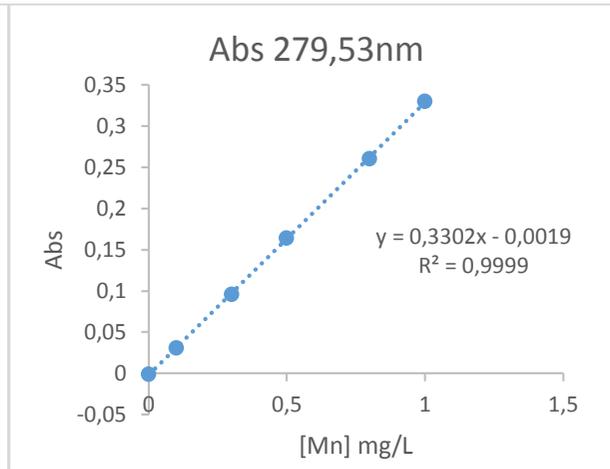
Tabla 11 Parámetros instrumentales óptimos establecidos por el fabricante para la determinación de cada elemento con llama

Parámetros de análisis	Cobre (Cu)	Hierro (Fe)	Potasio (K)	Magnesio (Mg)	Manganeso (Mn)	Cinc (Zn)
Línea analítica	324,7 nm	248,3 nm	766,5 nm	285,2 nm	279,5 nm	213,9 nm
Ancho de ventana	0,4 nm	0,2 nm	0,4 nm	0,4 nm	0,4 nm	0,4 nm
Factor de filtro	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Corriente de la lámpara	5,0 mA	5,0 mA	5,0 mA	5,0 mA	5,0 mA	5,0 mA
Tiempo de integración	3,0 s	3,0 s	3,0 s	3,0 s	3,0 s	3,0 s
Corrección de la absorbancia inespecífica	D ₂	D ₂	D ₂	D ₂	D ₂	D ₂
Tipo de llama	Aire/Aceliteno	Aire/Aceliteno	Aire/Aceliteno	Aire/Aceliteno	Aire/Aceliteno	Aire/Aceliteno
Zona de la llama	Azul oxidante	Azul oxidante	Azul oxidante	Azul oxidante	Azul oxidante	Azul oxidante
Sensibilidad	0,03 mg/L	0,05 mg/L	0,008 mg/L	0,003 mg/L	0,02 mg/L	0,01 mg/L
Límite de detección	0,004 mg/L	0,0046 mg/L	0,001 mg/L	0,0018 mg/L	0,002 mg/L	0,003 mg/L
Intervalo lineal	0,018-4,00 mg/L	0,03-8,00 mg/L	0,008-1,2 mg/L	0,007-0,4 mg/L	0,01-3,5 mg/L	0,01-3,0 mg/L

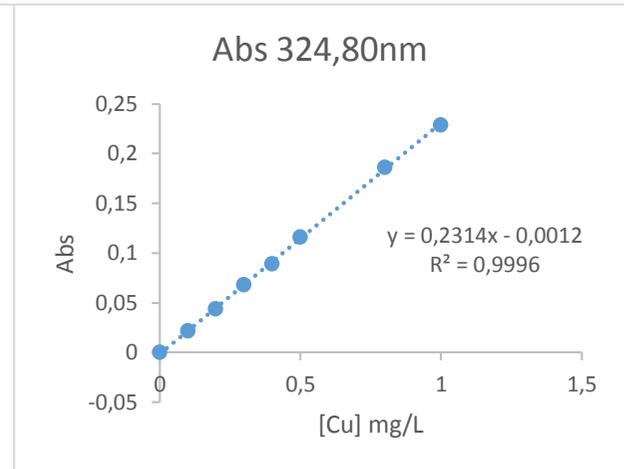
Magnesio (Mg)



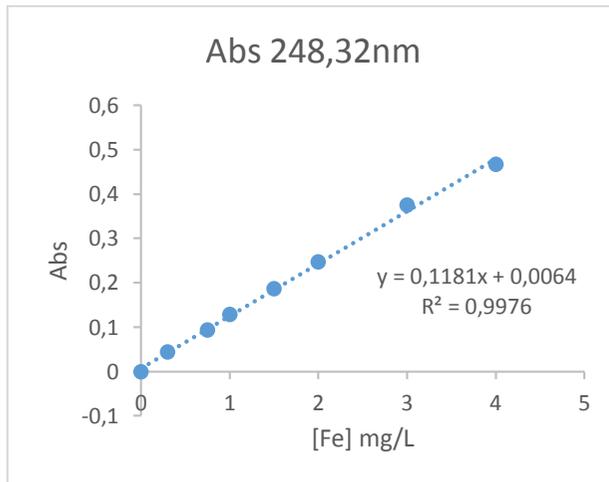
Manganeso (Mn)



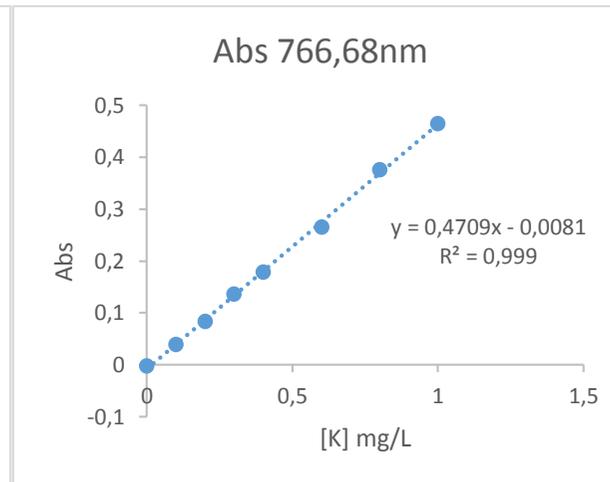
Cobre (Cu)



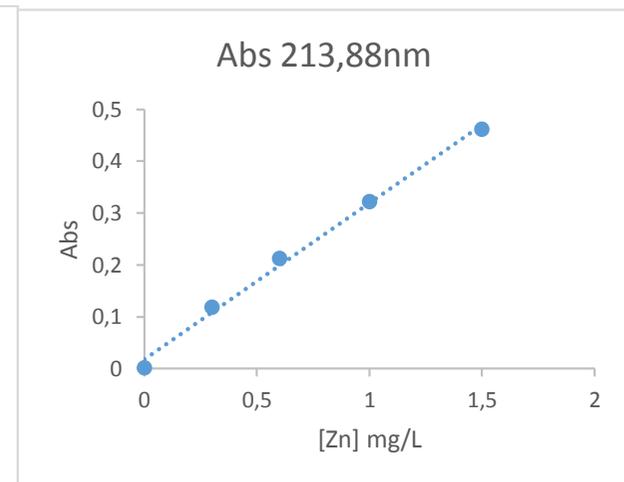
Hierro (Fe)



Potasio (K)



Cinc (Zn)



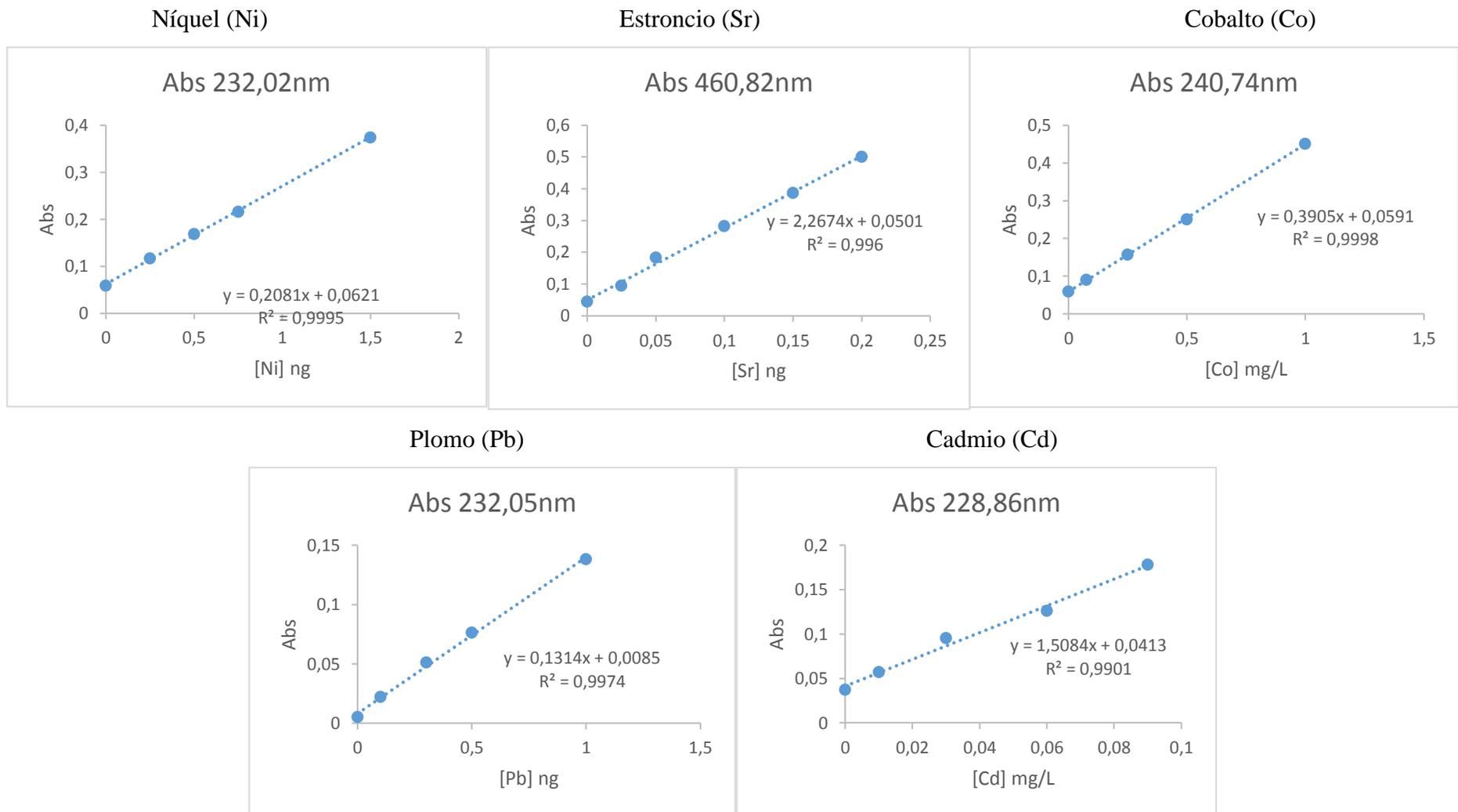


Figura 14 Curvas de calibración para cada metal