

Spatial analysis of the risk to human health from exposure to heavy metals in the Ponce Enríquez mining district, Ecuador

Jiménez S, MsC¹; García M.J, PhD¹; Ortega M.F, PhD¹; Pincay W, Ing²; García-Garizabal I, PhD³; Bolonio D. PhD¹

¹Universidad Politécnica de Madrid (UPM), España, samantha.jimenez.oyola@alumnos.upm.es, mj.garcia@upm.es, mf.ortega@upm.es, david.bolonio@upm.es

²Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Ecuador, wpincay@espol.edu.ec

³Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA), España, garcia.iker@inia.es

Abstract— This article presents the results of a preliminary assessment of the health risk of the population of the Ponce Enríquez mining district, with the aim of providing evidence of the human exposure to carcinogenic and systemic contaminants related to mining activities. We have worked with the concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni and Zn in water and soil samples collected between 2009 and 2017. Finally, the adverse effects on health in adults and children have quantified for two exposure scenarios: recreationally and agricultural. The evaluation has provided unacceptable levels of carcinogenic and systemic risk for both receptors. The consumption of locally grown vegetables, the intake of water and the accidental ingestion of soil have been the main routes of exposure, with As, Hg, and Cr as the main contributors.

Keywords— Ponce Enríquez, Risk assessment, Human exposure, Gold mining, Heavy metals.

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.117>
ISBN: 978-0-9993443-6-1 ISSN: 2414-6390

Análisis espacial del riesgo para la salud por exposición a metales pesados en el campo minero Ponce Enríquez, Ecuador.

Jiménez S, MsC¹; García M.J, PhD¹; Ortega M.F, PhD¹; Pincay W, Ing²; García-Garizabal I, PhD³; Bolonio D. PhD¹

¹Universidad Politécnica de Madrid (UPM), España, samantha.jimenez.oyola@alumnos.upm.es, mj.garcia@upm.es, mf.ortega@upm.es, david.bolonio@upm.es

²Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Ecuador, wpincay@espol.edu.ec

³Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA), España, garcia.iker@inia.es

Resumen- En este artículo se presentan los resultados de una evaluación preliminar del riesgo para la salud de la población del campo minero Ponce Enríquez, con el fin de proporcionar evidencia de la exposición humana a contaminantes carcinógenos y sistémicos relacionados con las actividades mineras metálicas. Se ha trabajado con las concentraciones de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Zn en muestras de agua y suelo recogidas entre 2009 y 2017. Finalmente, se han cuantificado los efectos adversos para la salud en receptores adultos y niños para dos escenarios de exposición: recreativo y agrícola. La evaluación ha proporcionado niveles inaceptables de riesgo cancerígeno y sistémico para ambos receptores. El consumo de vegetales cultivados localmente, la ingesta de agua y la ingesta accidental de suelo han sido las principales vías de exposición, con Hg, As y Cr como los principales elementos contribuyentes del riesgo.

Palabras clave: Ponce Enríquez, evaluación de riesgos, exposición humana, minería aurífera, metales pesados.

Abstract- This article presents the results of a preliminary assessment of the health risk of the population of the Ponce Enríquez mining district, with the aim of providing evidence of the human exposure to carcinogenic and systemic contaminants related to mining activities. We have worked with the concentrations of Cd, Cr, Cu, Hg, Ni and Zn in water and soil samples collected between 2009 and 2017. Finally, the adverse effects on health in adults and children have quantified for two exposure scenarios: recreationally and agricultural. The evaluation has provided unacceptable levels of carcinogenic and systemic risk for both receptors. The consumption of locally grown vegetables, the intake of water and the accidental ingestion of soil have been the main routes of exposure, with As, Hg, and Cr as the main contributors.

Keywords: Ponce Enríquez, risk assessment, human exposure, gold mining, heavy metals.

I. INTRODUCCIÓN

Las explotaciones mineras descontroladas son causantes de graves problemas ecológicos debido a la gran cantidad de sustancias contaminantes que se generan, afectando no sólo al entorno minero sino también a las comunidades aledañas [1]–[3]. La liberación de estas sustancias fuera del emplazamiento se produce principalmente por la inadecuada gestión de residuos [4], [5], por las emisiones atmosféricas [6] y por el drenaje ácido de mina (DAM) [6], [7].

De esta manera, las sustancias tóxicas producto de las actividades de extracción y procesamiento mineral pueden ser introducidas en el sistema hídrico por escorrentía superficial, ocasionando la contaminación de las aguas no

sólo en el área de influencia de las minas sino en una región más grande [7], [8].

Los residuos de minería pueden incluir sustancias tóxicas como As, Cd, Cr y Ni, reconocidas como carcinógenos humanos por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer [9], y Co, Sb y Pb, considerados como posibles carcinógenos [10]. La exposición a estos metales, incluso en pequeñas cantidades, puede ocasionar riesgos significativos para la salud y el ecosistema [11]. Debido a esto, se han definido niveles de exposición que se consideran peligrosos o que presentan un riesgo apreciable para la salud humana [12]–[14].

De especial preocupación es el mercurio, utilizado en la amalgamación de oro en actividades mineras artesanales e ilegales. Su liberación puede causar severos problemas de salud para los receptores, además de la contaminación del medio ambiente acuático y la formación de metilmercurio (MeHg), un tóxico ambiental bioacumulativo [3], [15]–[17].

Ponce Enríquez (P.E.) es uno de los distritos de extracción de oro más importantes de Ecuador, y ha sido explotado intensivamente desde la década de los 80s [18]. Sin embargo, las inadecuadas prácticas mineras a lo largo de los años han ocasionado la degradación ambiental de la zona [19],[20].

Las operaciones de procesamiento mineral se realizan a los largo de ríos y quebradas [21]. Los estériles de mina y los relaves se almacenan en escombreras y relaveras construidas con grandes deficiencias técnicas [22], [23], lo que ha permitido que el DAM sea lixiviado en suelos y arroyos que descargan finalmente en los ríos [23].

La mayor parte de la contaminación minera en P.E. proviene del cerro Bella Rica y llega al Río Siete por las descargas de las plantas de lixiviación de oro. En consecuencia, el agua superficial, los suelos y los sedimentos presentan altas concentraciones de As, Cu, Hg, Cd, Pb y Zn [24]–[26] y en ciertas zonas la macro fauna ha sido erradicada [27].

A pesar del alto grado de contaminación que presentan los ríos de P.E. [18], [23], estos son utilizados para riego en fincas agrícolas y en huertos residenciales. Esto puede dar lugar a la transferencia de metales pesados a los suelos y finalmente al cuerpo humano a través de la cadena alimenticia [28]–[30]. Estudios previos en fincas cacaoteras de la zona han reportado concentraciones de Cd por encima del nivel crítico para suelos agrícolas. Esto ha ocasionado la

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.117>

ISBN: 978-0-9993443-6-1 ISSN: 2414-6390

acumulación de Cd en granos de cacao, con concentraciones superiores a 0.6 mg kg^{-1} [31].

Aunque la minería contribuye significativamente al crecimiento de la economía local, el sector plantea serios peligros para la población y el ecosistema. En este contexto, este trabajo tiene como objetivo cuantificar el riesgo cancerígeno y sistémico al que están expuestos los pobladores de las comunidades aledañas a las áreas de extracción mineral, como consecuencia de la exposición a aguas y suelos con elevadas concentraciones de metales pesados.

II. METODOLOGÍA

A. Área de estudio

Ponce Enríquez es uno de los campos mineros auríferos más importantes de Ecuador. Se sitúa al sur del país, dentro del Subdistrito Machala – Naranjal, en la parte occidental del Distrito Azuay. El área de estudio comprende las cuencas del Río Siete y Río Tenguel, en un área aproximada de 225 Km^2 (Fig.1).

La mineralización de Au-Cu ocurre en vetas, brechas y stockworks epi-mesotermales desarrollados dentro de las rocas de caja volcánicas y que están espacialmente relacionados con pórfidos [32]. La recuperación mineral se realiza mediante concentración gravimétrica, cianuración, flotación y amalgamación [27]. A pesar de que el uso de mercurio para amalgamación fue prohibido en Ecuador desde el 2013, aún se sigue utilizando en la minería ilegal de la zona [33].

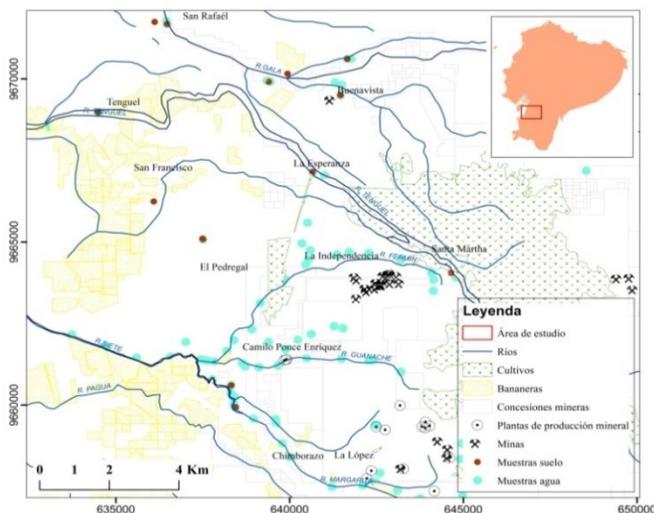


Fig. 1 Localización geográfica de la zona de estudio.

B. Análisis de datos

El análisis de concentraciones de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Zn se realizó para 170 muestras de agua y 30 muestras de suelo recolectadas entre 2009 y 2017. Las muestras de agua corresponden al Río Siete y sus principales tributarios: Guanache, Fermín y Margarita. Mientras que las muestras de suelo corresponden a la Cuenca del Río Tenguel (Fig.1). Los datos analíticos proceden del Ministerio de Medio Ambiente

(MAE), el Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero Metalúrgico (INIGEMM) y la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL) [33]–[35].

La primera etapa del trabajo consistió en la comparación directa de la concentración de metales pesados en los emplazamientos, con los Límites Máximos Permisibles (LMP) establecidos en el Libro de Calidad Ambiental para suelos y aguas, del Texto Unificado de Legislación Secundaria Medio Ambiental de Ecuador (TULSMA) [36]. Esta información fue procesada y representada en ArcGIS 9.3. Para el análisis estadístico de los datos se utilizó el programa de lenguaje libre R [37].

El análisis de riesgos para la salud humana se llevó a cabo mediante el software SADA (Spatial Analysis and Assistance for Decision Making), cuyos modelos de riesgo siguen las pautas de Evaluación de Riesgos de la EPA [38]. Se utilizó el enfoque tradicional determinista, que asigna un solo valor representativo a cada parámetro de entrada en la ecuación de riesgo, lo que conduce a una salida de un solo valor de riesgo [39].

C. Evaluación de la exposición y caracterización del riesgo

Para la evaluación de riesgo se ha elegido dos escenarios: (a) agrícola, puesto que gran parte de la población de P.E. se dedica a la agricultura, residen en fincas agrícolas y utilizan el agua superficial como la principal fuente de abastecimiento para riego, y (b) recreativo, ya que los residentes locales, especialmente los niños, utilizan los ríos y sus zonas aledañas para fines de recreación. Ambos escenarios incluyen a niños y adultos como receptores. Los escenarios de exposición fueron seleccionados a partir de información de 45 encuestas aleatorias realizadas en las poblaciones San Miguel de Brasil, La López, San Francisco de Muyuyacu, Santa Martha y Chimborazo.

El escenario recreativo considera cuatro vías de exposición: ingesta de agua, contacto dérmico con aguas superficiales, ingesta accidental de suelo y contacto dérmico con suelo. El escenario agrícola considera las mismas vías de exposición que el escenario recreativo, más la ingesta de vegetales cultivados localmente.

Para calcular la dosis que reciben los receptores a través de cada vía de exposición se utilizó la Dosis Diaria Promedio (CDI: $\text{mgKg}^{-1}\text{día}^{-1}$). Las ecuaciones generales utilizadas en este estudio se basan en las proporcionadas por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) y disponibles en SADA [38],[39].

$$CDI_{\text{ing-agua}} = \frac{C_{\text{agua}} \times IR_{\text{agua}} \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

$$CDI_{\text{derm-agua}} = \frac{C_{\text{agua}} \times SA \times Kp \times EF \times ED \times ET \times CF_1}{BW \times AT}$$

$$CDI_{\text{ing-suelo}} = \frac{C_{\text{suelo}} \times IR_{\text{suelo}} \times EF \times ED \times FI \times CF_2}{BW \times AT}$$

$$CDI_{\text{derm-suelo}} = \frac{C_{\text{suelo}} \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED \times CF_2}{BW \times AT}$$

$$CDI_{ing-veg} = \frac{C_{suelo} \times (BV_{wet} + MLF) \times FI_v \times IR_{veg} \times EF \times ED \times CF_3}{BW \times AT}$$

Donde C es la concentración de metales en agua ($mg L^{-1}$) y suelo ($mg Kg^{-1}$). Los parámetros de las ecuaciones y los factores de exposición en función del receptor y del escenario, se tomaron de las guías de USEPA [41], [42] y se presentan en la Tabla I.

TABLA I
FACTORES DE EXPOSICIÓN PARA LOS RECEPTORES

Parámetro	Escenario		
	Agrícola	Recreativo	
IR _{agua}	Ratio de ingesta de agua (L día ⁻¹)	2	0.05
IR _{suelo}	Ratio de ingesta de suelo (gr día ⁻¹)	Adulto: 0.1 Niño: 0.2	Adulto: 0.1 Niño: 0.2
IR _{veg}	Ratio de ingesta de vegetales (kg día ⁻¹)	0.2	
EF	Frecuencia de la exposición (días año ⁻¹)	350	40
ED	Duración de la exposición (años)	Adulto: 30 Niño: 6	Adulto: 30 Niño: 6
ET	Tiempo de exposición (horas evento ⁻¹)	0.20	2.60
BW	Masa corporal (Kg)	Adulto: 70 Niño: 15	Adulto: 70 Niño: 15
AT	Tiempo promedio (días)	Cancerígeno: ED x 365 Sistémico: 25550	
SA	Área de la piel expuesta (cm ² día ⁻¹)	Adulto: 5700 Niño: 2800	Adulto: 5700 Niño: 2800
AF	Factor de adherencia (mg cm ⁻²)	Adulto: 0.07 Niño: 0.02	Adulto: 0.07 Niño: 0.02
FI	Fración ingerida*	1	
MLF	Factor carga de masa *	0.26	
FI _v	Fración de la dieta*	0.40	
BV _{wet}	Factor de absorción de suelo a planta (Kg Kg ⁻¹)	As: 0.01, Cd: 0.1375, Cu: 0.1, Cr: 0.001875, Hg: 0.225, Ni: 0.015, Zn: 0.264	
ABS	Factor de Absorción*	As: 0.03, otros metales: 0.001	
Kp	Constante de permeabilidad (cm hora ⁻¹)	Cr: 0.002, Ni: 0.0002, Zn: 0.0006, otros metales: 0.001	
CF	Factor de conversión	CF ₁ : 10, CF ₂ : 0.000001, CF ₃ : 0.001	

*(Sin unidad)

El riesgo potencial de efectos sistémicos se cuantificó en términos de Cocientes de Peligro (HQ) (1), que resulta de dividir la Dosis Diaria Promedio (CDI) entre la Dosis Diaria de Referencia (RfD: $mg Kg^{-1} día^{-1}$). Para $HQ > 1$, se supera el umbral de exposición seguro y pueden producirse los efectos sistémicos que la exposición lleva asociada [43],[44].

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (1)$$

Para evaluar los riesgos de más de una vía de exposición se introdujo el Índice de Peligro (HI) (2), que es la suma de HQ de todas las vías de exposición aplicables [39], [45]. Para $HI > 1$ el riesgo se considera inaceptable [42].

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i \quad (2)$$

Para caracterizar el riesgo por exposición a compuestos cancerígenos se establece la probabilidad de que un individuo desarrolle un cáncer a lo largo de su vida (CR) (3), y está en función de la Dosis Diaria Promedio y el Factor de Pendiente (SF: $mg^{-1} Kg día$), que es la cota superior de la estimación del incremento del riesgo de padecer cáncer a lo largo de la vida por exposición a una dosis unitaria del agente cancerígeno [48].

El CR se determinó para cada vía de exposición. Los valores de CR fueron sumados y expresados como un Riesgo Cancerígeno Total (TCR) (4), que se comparó con el valor de referencia aceptable $1E-05$, a partir del cual se considera la probabilidad de que 1 individuo desarrolle cáncer por cada 100.000 habitantes expuestos [30], [44], [46], [47].

$$CR = CDI \times SF \quad (3)$$

$$TCR = \sum_{i=1}^n CR_i \quad (4)$$

Los datos de toxicidad fueron obtenidos de la base de datos RAIS [14]. El riesgo de cáncer se calculó únicamente para As y Cr por ser los únicos metales evaluados que disponen de SF (Tabla II).

TABLA II
VALORES DE TOXICIDAD PARA LOS METALES EVALUADOS

Metal	RfD _{Oral}	RfD _{Dermal}	SF _{Oral}	SF _{Dermal}
As	0.0003	0.000123	1.50	3.66
Cd	0.0005	0.0009	n.d.	n.d.
Cr	0.003	0.00006	0.50	n.d.
Cu	0.04	0.012	n.d.	n.d.
Hg	0.0003	0.000021	n.d.	n.d.
Ni	0.02	0.0054	n.d.	n.d.
Zn	0.30	0.06	n.d.	n.d.

n.d.: no existen datos.

III. RESULTADOS

Los valores analíticos en agua y suelo fueron contrastados con los LMP del TULSMA. Las concentraciones medias en agua superficial ($mg L^{-1}$) siguen un orden decreciente: $Hg > Cu > As > Ni > Cr > Zn > Cd$. Los valores más altos se observaron para Cu (18.91), Hg (8.25) y As (1.30). En suelos, las concentraciones medias ($mg Kg^{-1}$) siguen un orden decreciente: $Zn > Cu > Cr > Ni > As > Hg > Cd$. Los valores más altos corresponden a Zn (169), Cu (142.48) y Ni (106.41) (Tabla III).

De manera general, las aguas superficiales y los suelos del campo minero P.E. presentan altas concentraciones de metales pesados, principalmente Cu, Cr, As, Ni y Hg que superan el LMP en más de 80% de los emplazamientos estudiados (Fig. 2 y Fig.3).

La presencia de As y Cu en las muestras analizadas guarda relación con la mineralización de la zona, que contiene As, Sb, Cu, Pb y Ag en vetas mesotérmicas [21]. Los resultados reportados concuerdan con estudios previos en P.E. [18], [23], [26], lo que deja en evidencia que la contaminación por metales pesados es persistente y que

representa un riesgo potencial para el ecosistema y los habitantes del campo minero.

TABLA III
RESUMEN ESTADÍSTICO DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES EN
AGUA (mg L⁻¹) Y SUELO (mg Kg⁻¹)

Matriz (agua)	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn
n	57	16	20	38	16	21	18
Media	0.189	0.001	0.073	0.582	1.654	0.096	0.033
Mediana	0.01	0.001	0.054	0.025	0.0005	0.10	0.006
Std. dev.	0.374	0.001	0.07	2.639	2.772	0.052	0.045
Min.	0.003	0.001	0.029	0.007	1.25	0.005	0.001
Max.	1.30	0.005	0.22	18.91	8.25	0.25	0.21
LD ^a	0.001	0.0001	0.01	0.002	0.0001	0.0035	0.001
LMP ^b	0.05	0.001	0.05	0.005	0.0001	0.025	0.015
(suelo)	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn
n	5	10	13	16	11	16	5
Media	11.81	0.46	49.04	69.26	9.54	34.28	110.408
Mediana	0.025	0.15	40.03	61.216	0.94	27.98	133.00
Std. dev.	24.98	0.55	24.56	37.07	21.78	21.89	53.16
Min.	8.90	0.10	22.61	24.92	0.06	11.58	52.39
Max.	92.17	2.50	102.77	142.48	67.97	106.41	169.00
LD ^a	0.05	0.01	0.50	0.50	0.02	0.50	0.50
LMP ^b	12.00	0.50	0.40	25.00	0.10	19.00	60.00

^a Límite de detección del equipo de análisis [33]–[35].

^b Límite máximo permisible, TULSMA [36].

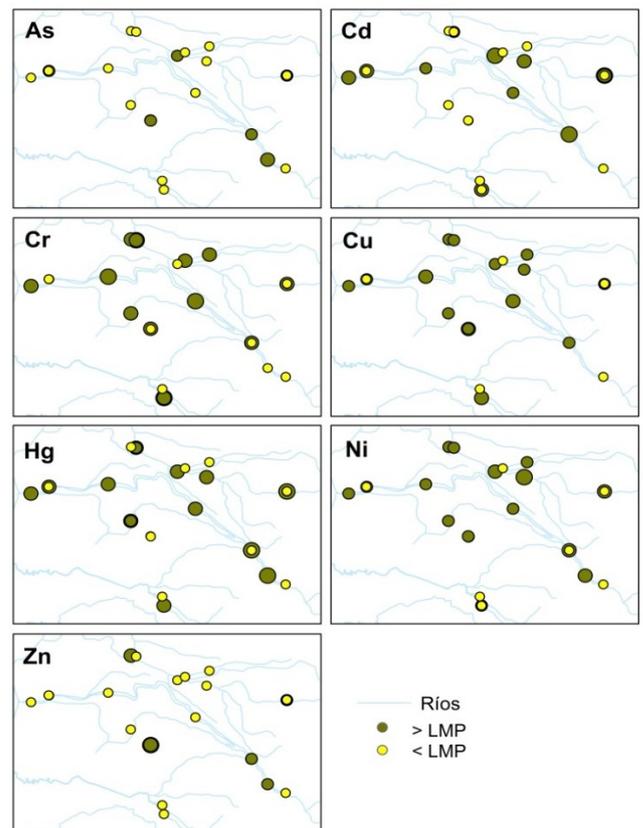


Fig. 3 Concentración de metales en muestras de suelo, comparadas con el criterio de calidad ambiental para suelos del TULSMA.

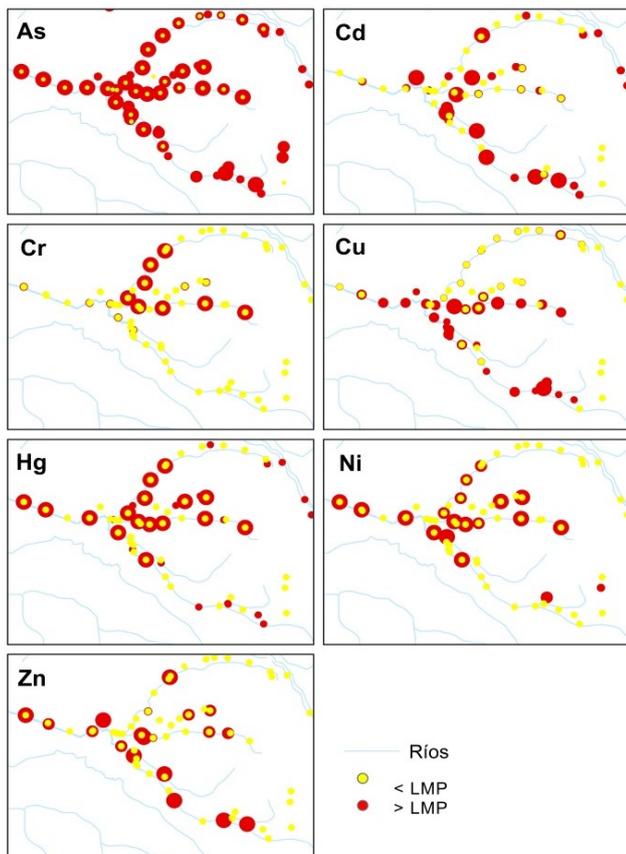


Fig. 2 Concentración de metales en muestras de río, comparadas con el criterio de calidad ambiental para aguas del TULSMA

Evaluación de riesgos:

Las estimaciones del Índice de Peligro fueron de mayor magnitud que el valor umbral aceptable para la salud humana (HI=1). La evaluación de riesgo relacionado con la exposición a metales pesados en aguas superficiales, a través del escenario agrícola, dio valores inaceptables de riesgo sistémico para los dos receptores, con HI=2.37E+02 para adultos y HI=1.10E+03 para niños. Con respecto a las vías de exposición, la mayor contribución al riesgo sistémico se produjo por la ingesta de agua, que representa el 99% del riesgo, con Hg y As como los principales elementos contribuyentes.

Por otro lado, la evaluación de riesgo para el escenario recreativo supera el valor umbral de 1 para receptores adultos y niños. En adultos, el riesgo se produce principalmente por contacto dérmico (99%), mientras que en los niños, además del contacto dérmico que representa el 66% del riesgo, la ingesta de agua durante las actividades recreativas es una importante vía de exposición, con un aporte del 33% (Tabla IV).

La evaluación de riesgo sistémico relacionado con la exposición a suelos contaminados dio como resultado un Índice de Peligro que supera el umbral seguro para adultos y niños en el escenario agrícola, con valores de HI=6.43E+01 y HI=6.63+01 respectivamente. Los principales contribuyentes del riesgo son el Hg (53%), As (34%), Cr (9%). La ingesta de vegetales se constituyó como la principal ruta de exposición, con un aporte del 99% para adultos y 96% para

niños. Además, en este escenario los niños están sujetos a valores más altos de Índice de Peligro debido a la ingesta accidental de suelo que aporta alrededor del 3% del riesgo.

Por otro lado, la exposición a suelos con metales pesados a través del escenario recreativo no representa riesgo sistémico para ningún receptor (Tabla V).

Tabla IV.
COCIENTE DE RIESGO (HQ) E ÍNDICE DE PELIGRO (HI) POR EXPOSICIÓN A AGUAS EN ESCENARIO AGRÍCOLA Y RECREATIVO PARA ADULTOS Y NIÑOS

Receptor	Matriz (agua)	Escenario Agrícola			Escenario Recreativo		
		Ingesta agua	Contacto dérmico	ΣHQ	Ingesta agua	Contacto dérmico	ΣHQ
Adulto	As	2.30E+01	3.20E-02	2.30E+01	6.50E-02	4.70E-02	1.12E-01
	Cd	1.10E-01	6.50E-03	1.17E-01	3.30E-04	9.60E-03	9.93E-03
	Cu	7.70E-01	1.50E-03	7.72E-01	2.20E-03	2.20E-03	4.40E-03
	Hg	2.10E+02	1.70E+00	2.12E+02	6.00E-01	2.50E+00	3.10E+00
	Ni	1.60E-01	6.70E-05	1.60E-01	4.50E-04	9.90E-05	5.49E-04
	Zn	4.00E-03	6.90E-06	4.01E-03	1.20E-05	1.00E-05	2.20E-05
	Cr	8.90E-01	5.10E-02	9.41E-01	2.50E-03	7.50E-02	7.75E-02
	ΣHQ	2.35E+02	1.79E+00	HI=2.37E+02	6.70E-01	2.63E+00	HI=3.30E+00
Niño	As	1.10E+02	7.20E-02	1.10E+02	3.00E-01	1.10E-01	4.10E-01
	Cd	5.30E-01	1.50E-02	5.45E-01	1.50E-03	2.20E-02	2.35E-02
	Cu	3.60E+00	3.30E-03	3.60E+00	1.00E-02	5.00E-03	1.50E-02
	Hg	9.70E+02	3.90E+00	9.74E+02	2.80E+00	5.80E+00	8.60E+00
	Ni	7.40E-01	1.50E-04	7.40E-01	2.10E-03	2.30E-04	2.33E-03
	Zn	1.80E-02	1.50E-05	1.80E-02	5.10E-05	2.20E-05	7.30E-05
	Cr	4.10E+00	1.20E-01	4.22E+00	1.20E-02	1.70E-01	1.82E-01
	ΣHQ	1.10E+03	4.10E+00	HI=1.10E+03	3.10E+00	6.10E+00	HI=9.20E+00

Tabla V.
COCIENTE DE RIESGO (HQ) E ÍNDICE DE PELIGRO (HI) POR EXPOSICIÓN A SUELOS EN ESCENARIO AGRÍCOLA Y RECREATIVO PARA ADULTOS Y NIÑOS

Receptor	Matriz (suelo)	Escenario Agrícola			Escenario Recreativo			
		Ingesta suelo	Contacto dérmico	Ingesta vegetales	ΣHQ	Ingesta suelo	Contacto dérmico	ΣHQ
Adulto	As	1.00E-01	3.00E-02	2.20E+01	2.21E+01	1.20E-02	3.50E-03	1.55E-02
	Cd	9.80E-04	3.90E-04	3.10E-01	3.11E-01	1.10E-04	4.50E-05	1.55E-04
	Cu	2.90E-03	3.90E-05	8.40E-01	8.43E-01	3.30E-04	4.50E-06	3.35E-04
	Hg	8.70E-02	5.00E-03	3.40E+01	3.41E+01	1.00E-02	5.70E-04	1.06E-02
	Ni	3.00E-03	4.40E-05	6.60E-01	6.63E-01	3.40E-04	5.10E-06	3.45E-04
	Zn	7.40E-04	1.50E-05	3.10E-01	3.11E-01	8.40E-05	1.70E-06	8.57E-05
	Cr	2.80E-02	5.60E-03	5.90E+00	5.93E+00	3.20E-03	6.40E-04	3.84E-03
	ΣHQI	2.23E-01	4.11E-02	6.40E+01	HI=6.43E+01	2.61E-02	4.77E-03	HI=3.08E-02
Niño	As	1.00E+00	2.10E-02	2.20E+01	2.30E+01	1.20E-01	2.40E-03	1.22E-01
	Cd	9.80E-03	2.70E-04	3.10E-01	3.20E-01	1.10E-03	3.10E-05	1.13E-03
	Cu	2.90E-02	2.70E-05	8.40E-01	8.69E-01	3.30E-03	3.10E-06	3.30E-03
	Hg	8.70E-01	3.50E-03	3.40E+01	3.49E+01	1.00E-01	4.00E-04	1.00E-01
	Ni	3.00E-02	3.10E-05	6.60E-01	6.90E-01	3.40E-03	3.60E-06	3.40E-03
	Zn	7.40E-03	1.00E-05	3.10E-01	3.17E-01	8.40E-04	1.20E-06	8.41E-04
	Cr	2.80E-01	3.90E-03	5.90E+00	6.18E+00	3.20E-02	4.50E-04	3.25E-02
	ΣHQ	2.23E+00	2.87E-02	6.40E+01	HI=6.63E+01	2.61E-01	3.29E-03	HI=2.64E-01

En términos de riesgo de cáncer asociado con la exposición a metales pesados en suelos a través del escenario agrícola, se obtuvo un Riesgo Total de Cáncer que supera el umbral aceptable: TCR=4.36E-03 para adultos y TCR=4.38E-03 para niños. La ingesta de vegetales cultivados localmente resultó ser la principal ruta de exposición, con un aporte del 98% en el TCR, seguida de la ingesta accidental de suelo con aproximadamente el 2% (Tabla VI).

La evaluación de riesgo de cáncer asociado a la exposición a metales pesados en aguas, dio un TCR superior a umbral de aceptabilidad para los receptores en los dos escenarios. La ingesta de agua mostró el valor de riesgo de cáncer más alto para As en todos los casos. Los niños y la población adulta están igualmente expuestos, con un TCR de 4.97E-03 y 4.63E-03 para niños y adultos respectivamente. Así mismo, en el escenario recreativo, el TCR para niños fue 2.36E-05 y para adultos 1.77E-05, constituyendo un riesgo significativo para ambos receptores.

TABLA VI.

RIESGO TOTAL DE CÁNCER (TCR) POR EXPOSICIÓN A AGUAS Y SUELOS EN ESCENARIO AGRÍCOLA Y RECREATIVO PARA RECEPTORES ADULTOS Y NIÑOS

Receptor	Matriz (suelo)	Escenario Agrícola			Escenario Recreativo			
		Ingesta suelo	Contacto dérmico	Ingesta Vegetales	ΣCR	Ingesta suelo	Contacto dérmico	ΣCR
Adulto	As	5.30E-05	5.90E-06	4.30E-03	4.36E-03	6.10E-06	6.70E-07	6.77E-06
Niño	As	7.80E-05	1.60E-06	4.30E-03	4.38E-03	8.90E-06	1.90E-07	9.09E-06
Receptor	Matriz (agua)	Ingesta agua	Contacto dérmico	ΣCR	Ingesta agua	Contacto dérmico	ΣCR	
Adulto	As	4.40E-03	6.10E-06	4.40E-03	1.30E-05	9.10E-06	2.20E-05	
	Cr	5.70E-04	-	5.70E-04	1.60E-06	-	1.60E-06	
	ΣCR	4.97E-03	6.10E-06	TCR=4.97E-03	1.46E-05	9.10E-06	TCR=2.36E-05	
Niño	As	4.10E-03	2.80E-06	4.10E-03	1.20E-05	4.20E-06	1.62E-05	
	Cr	5.30E-04	-	5.30E-04	1.50E-06	-	1.50E-06	
	ΣCR	4.63E-03	2.80E-06	TCR=4.63E-03	1.35E-05	4.20E-06	TCR=1.77E-05	

El análisis espacial de riesgo cancerígeno y sistémico para adultos y niños en el campo minero P.E. revela que gran parte de los emplazamientos estudiados representan un riesgo significativo para los receptores. En el escenario agrícola, el 100% de emplazamientos tienen un HI>1. En términos de riesgo cancerígeno, el TCR es mayor a 1E-05 en aproximadamente el 50% de emplazamientos (Fig.4). Esto demuestra el riesgo al que están expuestos los usuarios de fincas agrícolas que utilizan el agua de los ríos para riego o que cultivan en zonas aledañas a las minas o plantas de tratamiento mineral.

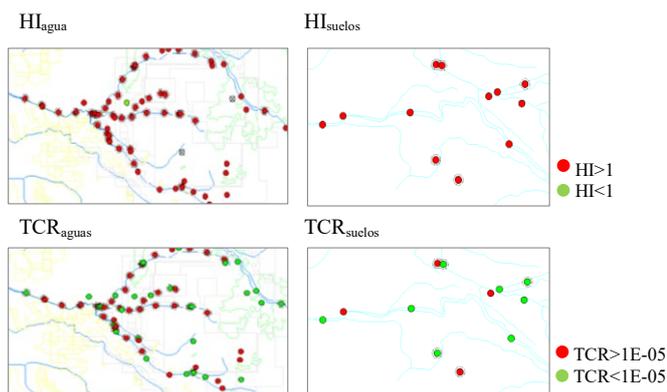


Fig. 4 Mapa de HI y TCR por exposición a aguas y suelos en escenario agrícola para ambos receptores.

Así mismo, el riesgo sistémico en el escenario recreativo supera el umbral de aceptabilidad por exposición a metales pesados en zonas específicas del Río Margarita y Río Siete (Fig. 5.a). Por otro lado, la exposición a suelos para el mismo escenario no representa riesgo para los receptores (Fig. 5.b).

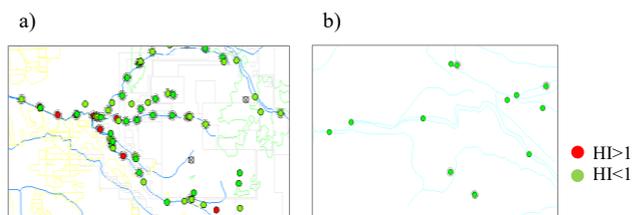


Fig. 5 Mapa de HI por exposición a a) aguas y b) suelos en escenario recreativo para adultos y niños.

Para el escenario recreativo, la evaluación espacial de riesgo cancerígeno muestra diferencias significativas para ambos receptores, evidenciando que la exposición a aguas con altos contenidos de metales pesados genera mayor riesgo de cáncer en la población infantil. Aproximadamente el 60% de los emplazamientos analizados dio un TCR>1E-05 para niños (Fig. 6.a), mientras que para adultos, el 100% de los sitios muestreados está por debajo del límite aceptable (Fig. 6.b).

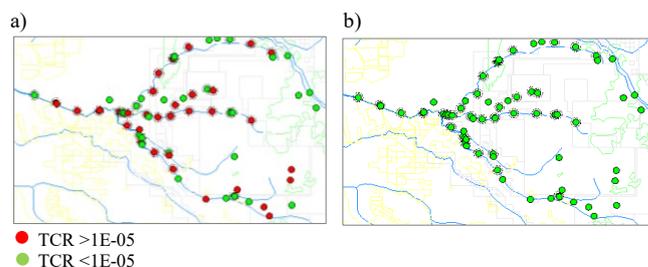


Fig.6 Mapa de TCR por exposición a aguas en escenario recreativo para receptor a) niño y b) adulto.

IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El análisis de las concentraciones de metales pesados en muestras de agua y suelo del campo minero Ponce Enríquez revela que en aproximadamente el 80% de los emplazamientos analizados se supera el límite máximo permisible de calidad ambiental según la normativa ecuatoriana.

La evaluación determinista de riesgo para el escenario agrícola excede los límites de aceptabilidad para riesgo cancerígeno y sistémico. La ingesta de agua, la ingesta de vegetales cultivados localmente y la ingesta accidental de suelo (en niños), son las rutas que más aportan al riesgo. Por otro lado, el escenario recreativo representa riesgo cancerígeno y sistémico relacionado con la ingesta de agua y el contacto dérmico con agua.

El Hg es el mayor contribuyente para la toxicidad sistémica asociada con la exposición al agua, y contribuye con el 90% del riesgo en el escenario agrícola y recreativo. Con respecto al riesgo sistémico asociado con la exposición a

suelos, el Hg contribuye con alrededor del 50% del riesgo, seguido del As (30%) y Cr (9%).

Los valores obtenidos en el análisis de riesgo deben interpretarse con precaución, ya que están afectados por factores de incertidumbre asociados a los valores de exposición de la población. Aunque los valores tomados de la literatura científica proporcionan una referencia válida, estos deben determinarse localmente ya que son variables específicas que interfieren en la cuantificación del riesgo.

Teniendo en cuenta que el consumo de alimentos cultivados localmente parecen ser una vía considerable de exposición, se recomienda realizar un estudio que incluya información más detallada sobre los contaminantes, las zonas afectadas, la concentración de metales en el punto de exposición, etc. debido a que diversos factores del medio físico pueden afectar la migración de los contaminantes, y por ende el grado de exposición al que están sujetos los receptores.

Con el fin de mejorar la condición ambiental del campo minero Ponce Enriquez, los responsables de las políticas públicas deben hacer hincapié en un estricto cumplimiento de la normativa ambiental, para reducir así la degradación ecológica y por ende los riesgos para la salud humana de los pobladores de las comunidades aledañas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra (FICT) de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), por el apoyo logístico y financiero brindado para la ejecución de esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. A. Awomeso, A. M. Taiwo, E. O. Dada, and O. O. Ayantobo, "Human health and environmental assessments of small-scale and artisanal mining activities in the Gold City of Ijeshaland, Southwestern Nigeria," *Environ. Syst. Res.*, vol. 6, no. 1, p. 18, 2017.
- [2] Z. Castilhos *et al.*, "Human exposure and risk assessment associated with mercury contamination in artisanal gold mining areas in the Brazilian Amazon," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 15, pp. 11255–11264, 2015.
- [3] P. Van Straaten, "Human exposure to mercury due to small scale gold mining in northern Tanzania," *Sci. Total Environ.*, vol. 259, no. 1–3, pp. 45–53, 2000.
- [4] S. Rapant, Z. Dietzová, and S. Cicmanová, "Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlata Idka, Slovakia," *Environ. Geol.*, vol. 51, no. 3, pp. 387–397, 2006.
- [5] K. J. Bansah, A. B. Yalley, and N. Dumakor-Dupey, "The hazardous nature of small scale underground mining in Ghana," *J. Sustain. Min.*, vol. 15, no. 1, pp. 8–25, 2016.
- [6] D. Raj, A. Chowdhury, and S. K. Maiti, "Ecological risk assessment of mercury and other heavy metals in soils of coal mining area: A case study from the eastern part of a Jharia coal field, India," *Hum. Ecol. Risk Assess.*, vol. 23, no. 4, pp. 767–787, 2017.
- [7] Y. Wu *et al.*, "Migration and transformation of arsenic: Contamination control and remediation in realgar mining areas," *Appl. Geochemistry*, vol. 77, pp. 44–51, 2017.
- [8] A. García-Sánchez, P. Alonso-Rojo, and F. Santos-Francés, "Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (Western Spain)," *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 19, pp. 4194–4201, 2010.
- [9] IARC, "EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS Overall Evaluations of Carcinogenicity.," *IARC Supp* 7, 1987.
- [10] S. J. Mulware, "Trace elements and carcinogenicity: a subject in review," *3 Biotech*, vol. 3, no. 2, pp. 85–96, 2013.
- [11] A. Ordóñez, R. Alvarez, S. Charlesworth, E. De Miguel, and J. Loredó, "Risk assessment of soils contaminated by mercury mining, Northern Spain.," *J. Environ. Monit.*, vol. 13, no. 1, pp. 128–136, 2011.
- [12] WHO, "Guidelines for drinking-water quality - 4th ed.," 2011.
- [13] US EPA, "Update for Chapter 11 of the Exposure Factors Handbook Intake of Meats, Dairy Products, and Fats," no. April, 2018.
- [14] US EPA. IRIS, "Integrated Risk Information System. U.S. Environmental Protection Agency.," 2019. [Online]. Available: <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/index.cfm?keyword>. [Accessed: 10-Jan-2019].
- [15] J. R. D. Guimaraes, O. Betancourt, M. R. Miranda, R. Barriga, E. Cueva, and S. Betancourt, "Long-range effect of cyanide on mercury methylation in a gold mining area in southern Ecuador," *Sci. Total Environ.*, vol. 409, no. 23, pp. 5026–5033, 2011.
- [16] R. Harari *et al.*, "Exposure and toxic effects of elemental mercury in gold-mining activities in Ecuador," *Toxicol. Lett.*, vol. 213, no. 1, pp. 75–82, 2012.
- [17] N. H. Tarras-Wahlberg, A. Flachier, S. N. Lane, and o Sangfors, "Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: The Puyango River basin, southern Ecuador," *Sci. Total Environ.*, vol. 278, no. 1–3, pp. 239–261, 2001.
- [18] J. D. Appleton, T. M. Williams, H. Orbea, and M. Carrasco, "Fluvial contamination associated with artisanal gold mining in the Ponce Enriquez, Portovelo-Zaruma and Nambija areas, Ecuador," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 131, no. 1–4, pp. 19–39, 2001.
- [19] E. Peña-carpio and J. M. Menéndez-aguado, "Environmental study of gold mining tailings in the Ponce Enriquez mining area (Ecuador) Estudio de las colas de tratamiento de oro de la explotación minera en Ponce Enriquez (Ecuador) desde una perspectiva ambiental," vol. 83, no. 195, pp. 237–245, 2016.
- [20] P. C. Velásquez-López, M. M. Veiga, and K. Hall, "Mercury balance in amalgamation in artisanal and small-scale gold mining: identifying strategies for reducing environmental pollution in Portovelo-Zaruma, Ecuador," *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. 3, pp. 226–232, 2010.
- [21] T. M. Williams *et al.*, "Regional geochemical reconnaissance of the Cordillera Occidental of Ecuador: Economic and environmental applications," *Appl. Geochemistry*, vol. 15, no. 4, pp. 531–550, 2000.
- [22] R. Jordá, P. Romero, E. Peña, S. Jiménez, D. Garcés, and R. Chang, "Análisis preliminar de la estabilidad de escombreras y balsa de relaves en el Distrito Minero Ponce Enriquez, Ecuador," 2017, no. July, pp. 19–21.
- [23] G. T. Carling *et al.*, "Particulate and dissolved trace element concentrations in three southern Ecuador rivers impacted by artisanal gold mining," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 224, no. 2, 2013.
- [24] A. Morrison-Saunders, M. P. McHenry, J. A. Wessels, A. R. Sequeira, H. Mtegha, and D. Doepel, "Planning for artisanal and small-scale mining during EIA: Exploring the potential," *Extr. Ind. Soc.*, vol. 2, no. 4, pp. 813–819, 2015.
- [25] M. E. Ramírez, J. F. F. Ramos, R. S. Angélica, and E. S. Brabo, "Assessment of Hg contamination in soils and streams sediments in the mineral district of Nambija, Ecuadorian Amazon," *Appl. Geochemistry*, vol. 18, no. 3, pp. 371–381, 2003.
- [26] SES, "Swedish Environmental Systems (SES), 1996-1998. Monitoreo Ambiental de las áreas mineras en el sur del Ecuador. Informe Inédito, Ministerio de Energía y Minas," 1998.
- [27] INIGEMM, "Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero Metalúrgico. Proyecto: Mejoramiento de las Condiciones de Trabajo de la Pequeña Minería y Minería Artesanal," Quito, 2013.
- [28] H. Zhao, B. Xia, C. Fan, P. Zhao, and S. Shen, "Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China," *Sci. Total Environ.*, vol. 417–418, pp. 45–54, 2012.
- [29] N. Bortey-Sam *et al.*, "Human health risks from metals and metalloids via consumption of food animals near gold mines in Tarkwa, Ghana: Estimation of the daily intakes and target hazard quotients (THQs)," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 111, pp. 160–167, 2015.
- [30] C. K. Bempah and A. Ewusi, "Heavy metals contamination and human health risk assessment around Obuasi gold mine in Ghana," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 188, no. 5, 2016.
- [31] E. Chavez *et al.*, "Concentration of cadmium in cacao beans and its relationship with soil cadmium in southern Ecuador," *Sci. Total Environ.*

- Environ.*, vol. 533, pp. 205–214, 2015.
- [32] T. Borja and J. Moreno, “Estudio para la optimización de un circuito flotación- cianuración de concentrados sulfurosos en la planta de beneficio La López para el procesamiento del mineral de la mina Jerusalén en el cantón Camilo Ponce Enríquez,” 2015.
- [33] INIGEMM, “Instituto Nacional de Investigación Geológica Minero Metalúrgico. Proyecto: Diagnostico hidrológico en las provincias de Azuay, El Oro y Zamora Chinchipe, influenciadas por actividades minero- metalúrgicas,” Quito, 2013.
- [34] MAE-PRAS, “Ministerio de Ambiente de Ecuador. Programa de Reparación Integral de la zona de estudio Tenguel – Camilo Ponce Enríquez,” Quito, 2015.
- [35] ESPOL, “Escuela Superior Politécnica del Litoral. Proyecto de investigación: Caracterización Ambiental y Remediación de Efluentes Mineros, mediante la implementación de una planta piloto sostenible basada en el aprovechamiento de residuos industriales, Ponce Enrí,” 2017.
- [36] TULSMA, “Texto Unificado de Legislación Secundaria Medio Ambiental. Ministerio de Ambiente de Ecuador.,” Quito, 2015.
- [37] R Foundation for Statistical Computing, “Software programming language and environment for statistical computing and graphics,” 2018. [Online]. Available: <http://www.r-project.org>.
- [38] University of Tennessee, “SADA. Spatial analysis and decision assistance,” Tennessee, 2005.
- [39] N. Saha, M. S. Rahman, M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, and W. Guo, “Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk,” *J. Environ. Manage.*, vol. 185, pp. 70–78, 2017.
- [40] US EPA, “Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A),” *Off. Emerg. Remedial Response*, vol. 1, no. EPA/540/1-89/002, pp. 1–291, 1989.
- [41] US EPA, “EPA-600-R-090-052F, Exposure Factors Handbook, 2011 Edition.,” no. September, 2011.
- [42] USEPA, “Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I : Human Health Evaluation Manual (Part E , Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) Final,” 2004.
- [43] F. Barraza *et al.*, “Distribution, contents and health risk assessment of metal(loid)s in small-scale farms in the Ecuadorian Amazon: An insight into impacts of oil activities,” *Sci. Total Environ.*, vol. 622–623, pp. 106–120, 2018.
- [44] U. EPA, “Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Volume III - Part A: Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment, Appendix B,” *Off. Emerg. Remedial Response U.S. Environ. Prot. Agency*, vol. III, no. December, pp. 1–385, 2001.
- [45] E. De Miguel, M. Izquierdo, A. Gómez, J. Mingot, and F. Barrio-Parra, “Risk assessment from exposure to arsenic, antimony, and selenium in urban gardens (Madrid, Spain),” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 36, no. 2, pp. 544–550, 2017.
- [46] Y. Zhou, L. Niu, K. Liu, S. Yin, and W. Liu, “Arsenic in agricultural soils across China: Distribution pattern, accumulation trend, influencing factors, and risk assessment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 616–617, pp. 156–163, 2018.
- [47] U. Epa, “Guidelines for Carcinogen Risk Assessment,” Washington, DC, 2005.
- [48] E. De Miguel, “INSTRUCCIONES TÉCNICAS PARA EL ANÁLISIS DE RIESGOS PARA LA SALUD HUMANA EN EL ÁMBITO DEL REAL DECRETO 9/2005 DE 13 DE ENERO EN LA COMUNIDAD DE MADRID,” Madrid, 2011.
- [49] M. Izquierdo, E. De Miguel, M. F. Ortega, and J. Mingot, “Bioaccessibility of metals and human health risk assessment in community urban gardens,” *Chemosphere*, vol. 135, pp. 312–318, 2015.